TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE PAR M. JUSTUS LIEBIG: 2



TRAITÉ

DE

CHIMIE ORGANIQUE

PAR

M. Justus Liebig

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE GIESSEN

traduit sur les manuscrits de l'auteur

PAR

M. CHARLES GERHARDT

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

TOME DEUXIÈME.

PARIS

FORTIN, MASSON ET CIE,

Successeurs de Crochard et Ce,

PLACE ET RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 1 ET 17.

—

1842

TRAITÉ

DE

CHIMIE ORGANIQUE.

COMBINAISONS A RADICAUX INCONNUS

Dans le premier volume de cet ouvrage, nous avons exposé l'histoire de toutes les combinaisons qui présentent entre elles un certain rapport de formation ou de composition. Dans les chapitres suivants se trouvent consignées toutes les matières organiques sur le radical desquelles on n'a pas encore tenté d'expériences.

Nous avons cherché, autant que cela pouvait se faire, à réunir sous quelques rubriques générales les différentes classes de corps qui se ressemblent par leurs propriétés chimiques; mais comme cette classification ne pouvait pas être rigoureuse, nous avons cru devoir joindre à chaque corps les produits de sa décomposition, sans distinction d'espèce. Nous traiterons donc successivement des *acides organiques*, des *corps gras neutres*, des *huiles essentielles*, etc., mais souvent nous serons obligé de déroger à cette division, lorsque la clarté du sujet l'exigera.

En somme, nous conserverons à peu près le système de classification qui nous a guidé dans le volume précédent, et nous grouperons donc ensemble toutes les substances qui se rattachent naturellement les unes aux autres.

ACIDES ORGANIQUES.

ACIDE MÉCONIQUE ET SES CONGÉNÈRES.

Acide méconique.

Formule de l'acide anhydre : $C_{14}\ H_2\ O_{11} = \overline{Me}$;
Id. de l'acide séché à 100° : $C_{14}\ H_2\ O_{11}, 3\ H_2\ O$;
Id. de l'acide cristallisé : $C_{14}\ H_2\ O_{11}, 3\ H_2\ O + 6\ aq$.
C'est un *acide tribasique*.

SÉGUIN a le premier observé qu'une infusion d'opium possède la propriété de colorer en rouge de sang les sels de peroxide de fer. Plus tard, SERTUERNER a préparé l'acide méconique en décomposant le méconate de baryte par l'acide sulfurique ; par la sublimation, il avait cru obtenir cet acide à l'état pur. En 1832, ROBIQUET a démontré la différence qui existe entre l'acide sublimé et celui que renferme l'opium ; il a établi la nature chimique de ce dernier et découvert l'acide coménique.

Pour préparer l'acide méconique, on dissout du méconate de potasse dans 16 à 20 parties d'eau chaude et on traite la dissolution par 2 ou 3 parties d'acide chlorhydrique pur. Après le refroidissement, on obtient ainsi des cristaux d'acide méconique mélangés de méconate acide de potasse. On leur fait subir de nouveau le même traitement jusqu'à ce que, calcinés sur une lame de platine, ils ne laissent plus de résidu. Dans cette opération, il faut bien avoir soin de ne pas faire bouillir le produit avec des acides minéraux libres et de ne pas filtrer la dissolution à travers du papier. (ROBIQUET.)

L'acide méconique se présente sous la forme de paillettes ou de lamelles nacrées, douces au toucher, d'une saveur acide et astringente. Quand on le chauffe, il perd 20,5 à 21,5 pour cent = 6 atomes d'eau de cristallisation, en devenant mat et opaque. Il est peu soluble dans l'eau froide et se dissout très bien dans

l'eau chaude. Il se dissout également dans l'alcool. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution concentrée d'acide méconique, elle se colore en jaune, puis en brun foncé, et il se forme alors de l'acide carbonique, de l'acide oxalique, de l'acide coménique et une matière brun foncé. Filtrée à travers du papier, contenant des sels de fer, elle prend une teinte rougeâtre; l'acide chlorhydrique bouillant la décompose avec effervescence en acide carbonique et acide coménique.

On éprouve toujours une perte considérable si l'on essaie de décolorer l'acide, qui n'est pas d'une blancheur parfaite, au moyen du charbon, car celui-ci en retient une assez grande quantité qu'on ne parvient à enlever qu'à l'aide d'une lessive de potasse.

A une température de 120°, l'acide méconique se décompose, en dégageant de l'acide carbonique et de l'eau et laissant un résidu d'acide coménique mélangé d'une faible quantité d'une substance insoluble, grise ou brune; par une chaleur plus forte, l'acide coménique produit est détruit à son tour, en donnant un sublimé d'acide pyroméconique.

L'acide méconique est difficilement attaqué par l'acide sulfurique; il est au contraire décomposé avec violence, lorsqu'on le chauffe avec de l'acide nitrique. Il se dissout avec effervescence dans l'acide sulfurique étendu et bouillant, et fournit par le refroidissement des cristaux d'acide coménique. Chauffé avec un excès de lessive de potasse, il se décompose complétement en acide oxalique, acide carbonique et une matière brune.

Une solution d'un sel de peroxide de fer le colore en rouge de sang, sans occasionner de précipité.

Méconates.

Dans les sels que l'acide méconique forme avec les bases, 1, 2 ou 3 équivalents d'eau d'hydrate sont remplacés par 1, 2 ou 3 équivalents d'oxide métallique. En désignant par M O 1 équivalent d'un oxide métallique, on a pour les méconates les formules suivantes :

$$\overline{Me} \left\{ \begin{array}{c} M\ O \\ 2\ H_2\ O \end{array} \right. \text{sels unibasiques}$$

$\overline{Me} \left\{ \begin{array}{l} 2\,M\,O \\ H_2\,O \end{array} \right.$ sels bibasiques

$\overline{Me}$, 3 M O sels tribasiques.

Tous les méconates solubles à 1 ou à 2 atomes de base fixe réagissent acide; les sels solubles tribasiques, au contraire, présentent une réaction alcaline. Par la distillation sèche, ils se décomposent tous, sans dégager de l'acide pyroméconique.

Les méconates à 1 ou à 2 atomes d'alcali ou de terre alcaline, sont peu solubles dans l'eau; les sels tribasiques s'y dissolvent plus facilement.

Méconate d'oxide d'ammonium.—En neutralisant l'acide méconique par de l'ammoniaque, on obtient deux composés cristallisables, qui possèdent l'un et l'autre une réaction acide. En le sursaturant par de l'ammoniaque, on produit un sel tribasique de couleur jaune.

Méconate de potasse. — Me, 2 K O, *aq.* — Pour préparer ce sel, on chauffe l'acide impur, retiré du sel de chaux, avec de l'eau, et on ajoute à la dissolution une lessive de potasse caustique, jusqu'à ce qu'elle prenne une teinte jaune verdâtre. Il se forme alors une espèce de bouillie qu'on chauffe avec un peu d'eau, de manière à la dissoudre; par le refroidissement, la liqueur concentrée se prend en une masse cristalline qu'on exprime entre du papier joseph, pour la purifier ensuite par une nouvelle cristallisation. C'est ainsi qu'on obtient des aiguilles ou des lamelles incolores, d'un éclat soyeux, peu solubles dans l'eau froide et se dissolvant plus facilement dans l'eau chaude. Par une addition d'hydrate de potasse à la dissolution de ce sel, il se forme du méconate de potasse tribasique, $\overline{Me}$, 3 K O, possédant une couleur jaunâtre. Lorsqu'on dissout ce dernier sel dans une solution de potasse d'une densité de 1,3, à la température de l'ébullition, le liquide se prend après le refroidissement en une bouillie cristalline d'oxalate de potasse; il contient en outre du carbonate de potasse et une matière colorante, brun rouge foncé. Enfin, si l'on traite par un peu d'acide chlorhydrique une dissolution du premier sel, saturée à froid, il se précipite des aiguilles brillantes de méconate unibasique, $\overline{Me}$, K O,

$2\,H_2O$, que l'on purifie d'un excès de potasse en le redissolvant dans l'eau et le traitant de nouveau par l'acide chlorhydrique.

Méconate de soude. — Avec la soude, l'acide méconique se comporte comme avec la potasse, en produisant également trois sels, qui ressemblent à ceux que forme avec lui cette dernière base.

Méconate de chaux. — $\overline{Me}$, $Ca\,O$, $2\,H_2O + 3\,aq.$ — On se procure ce sel au moyen de l'infusion d'opium, d'où l'on a préalablement précipité les alcaloïdes insolubles par des bases solubles. A cet effet, on traite par une solution de chlorure de calcium, le résidu liquide provenant de la préparation de la morphine, et, après l'avoir saturé exactement par de l'acide chlorhydrique ou sursaturé légèrement par de l'acide acétique, on abandonne le mélange à lui-même. Le plus souvent, il se forme alors tout de suite, et quelquefois seulement après quelque temps de repos, un précipité cristallin et brun de méconate de chaux, qu'on emploie ordinairement à la préparation de l'acide méconique; ce précipité renferme presque toujours une certaine quantité de sulfate de chaux, qu'on en sépare en faisant bouillir le mélange avec 20 parties d'eau, contenant un peu d'acide chlorhydrique libre. La solution fournit alors par le refroidissement des lamelles brillantes, exemptes de sulfate de chaux et colorées en brun ; en les faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau chaude, à laquelle on a préalablement ajoûté de l'acide chlorhydrique, on en sépare toute la chaux, et on obtient enfin de l'acide méconique plus ou moins impur.

Une solution de méconate de potasse bibasique, saturée à froid, ne trouble pas la solution de chlorure de calcium. Lorsque la solution du premier sel est concentrée et chaude, le chlorure de calcium y produit un précipité blanc qui se dissout dans 20 parties d'eau bouillante, et cristallise alors, par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique, à l'état de sel unibasique, en lamelles incolores et brillantes. Sursaturée d'ammoniaque, la solution du sel de potasse donne avec le chlorure de calcium un précipité gélatineux, jaunâtre, composé de méconate de chaux bibasique $= \overline{Me}$, $2\,Ca\,O$, $3\,aq.$

Méconate de baryte. — $\overline{Me}$, $2\,Ba\,O$, H_2O. — C'est un sel

très peu soluble dans l'eau et se dissolvant facilement avec une couleur jaune dans un excès d'eau de baryte.

Méconate de magnésie. — Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'acide méconique avec du carbonate de magnésie, on obtient un sel peu soluble dans l'eau, qu'un excès d'acide rend très soluble. Le sel à réaction acide cristallise en aiguilles aplaties, transparentes et d'un grand éclat.

Méconate de protoxide de fer. — $\overline{Me}$, 2 Fe O, *aq*. — C'est un sel incolore, très soluble, qui rougit à l'air et plus rapidement encore par une addition d'acide nitrique.

Méconate de peroxide de fer. — $\overline{Me}$, $Fe_2\ O_3$ — Sel soluble, d'une couleur rouge de sang. L'acide sulfureux, de même que le protoxide d'étain, avec le concours des rayons solaires, lui font perdre la couleur, qu'il reprend par l'action des corps oxidants. Le chlorure d'or ne la détruit pas, ce qui permet de distinguer ce sel d'avec le persulfocyanure de fer, dont la teinte rouge passe au jaune, quand on le met en contact avec le chlorure d'or.

Méconate de plomb. — $\overline{Me}$, 2 Pb O, *aq*. — Il forme une poudre blanche, très peu soluble dans l'eau. On l'obtient en précipitant, par l'acide méconique, une solution d'acétate de plomb neutre ou basique, ou bien par double décomposition, en mélangeant le méconate de potasse correspondant avec du nitrate de plomb.

Méconate d'argent. — $\overline{Me}$, 2 Ag O, *aq*. — Lorsqu'on mêle une dissolution de nitrate d'argent avec une solution aqueuse d'acide méconique, saturée à chaud, on obtient ce sel sous la forme d'un précipité blanc, insoluble dans l'eau et soluble dans les acides. Quand on le lave avec de l'eau chaude ou qu'on le fait bouillir dans l'eau, il jaunit et se transforme en méconate tribasique, $\overline{Me}$, 3 Ag O, tandis que l'eau retient de l'acide méconique libre. Chauffé seul, le précipité blanc entre en fusion et laisse de l'argent métallique sans causer de déflagration. Il se dissout facilement dans l'acide nitrique étendu ; lorsqu'on fait bouillir la solution, on obtient un précipité blanc, abondant, de cyanure d'argent ; si l'on emploie un excès d'acide nitrique ou de l'acide concentré, ce cyanure ne se produit pas. Une solution d'acide méconique, sursaturée légèrement d'ammoniaque, est précipitée par

le nitrate d'argent sous la forme d'une bouillie jaune, qui devient plus foncée par les lavages et la dessiccation, sans prendre d'aspect cristallin. C'est le sel tribasique; quand on le chauffe, il produit une légère explosion.

Acide coménique.

Formule de l'acide cristallisé : $C_{12}\ H_4\ O_8,\ 2\ H_2\ O$.

C'est un *acide bibasique,* découvert par Robiquet. Il se forme par l'action de la chaleur sur l'acide méconique ou par celle des acides énergiques sur ce corps.

Lorsqu'on fait bouillir de l'acide méconique avec de l'eau, la solution se colore peu à peu en brun foncé, en dégageant de l'acide carbonique; après quelque temps de repos, elle dépose des cristaux colorés et durs d'acide coménique. En faisant bouillir de l'acide méconique ou un méconate avec un acide, d'une concentration moyenne, on observe une effervescence assez vive d'acide carbonique; après le refroidissement, le liquide dépose des cristaux d'acide coménique, peu colorés. Si l'on chauffe l'acide sec, seul au-dessus de 170°, il se produit à 200° de l'acide carbonique, dégagement qui continue jusqu'à la température de 230°, où tout l'acide méconique se trouve alors transformé en une poudre grise cristalline, qui possède toutes les propriétés de l'acide coménique. La composition de ce dernier se trouve dans un rapport très simple avec celle de l'acide méconique. En effet, celui-ci renferme 6 atomes d'eau de cristallisation, qu'il perd entièrement à 120°, de plus 3 atomes d'eau basique, que les oxides métalliques peuvent éliminer; si l'on chauffe l'acide au-dessus de 120° une partie de cette eau est expulsée, en même temps que se dégagent les éléments de 2 atomes d'acide carbonique. 1 atome d'acide méconique séché à 120°, contient les éléments de 1 atome d'acide coménique anhydre, 2 atomes d'eau et 2 atomes d'acide carbonique :

1 at. acide coménique	=	$C_{12}\ H_4\ O_8$
2 at. d'eau	=	$H_4\ O_2$
2 at. acide carbonique	=	$C_2\ O_4$
1 at. acide méconique	=	$C_{14}\ H_8\ O_{14}$

La transformation de l'acide méconique en acide coménique par l'ébullition dans l'eau est toujours accompagnée de la production d'une petite quantité d'une autre substance brune, qui n'a pas encore été examinée.

Pour préparer l'acide coménique à l'état de pureté, on dissout les cristaux, obtenus par l'un ou l'autre procédé que nous venons d'indiquer, dans une lessive de potasse affaiblie, en faisant bouillir le mélange ; par une addition d'acide chlorhydrique fort à la solution concentrée, il se précipite ensuite des cristaux qu'on décolore parfaitement au moyen du charbon.

L'acide coménique se présente sous la forme de croûtes cristallines très dures ou de cristaux grenus. Il se dissout dans 16 parties d'eau bouillante ; la solution décompose les carbonates alcalins et possède une saveur légèrement acide et la propriété de rougir les sels de peroxide de fer. A 100°, il ne perd pas de poids ; à 300, il se décompose en eau, acide carbonique et acide pyroméconique.

Coménates.

L'acide coménique produit, avec les oxides métalliques, deux séries de sels, dont voici les formules générales :

$$\bar{Co} \left\{ \begin{matrix} M\ O \\ H_2\ O \end{matrix} \right. \text{ sels unibasiques}$$

$$\bar{Co},\ 2\ M\ O \text{ sels bibasiques.}$$

Les sels unibasiques à base d'alcali sont moins solubles que les sels bibasiques à même base. La solution des sels à 1 atome d'alcali est incolore, celle des sels à 2 atomes d'alcali présente une teinte jaune.

L'acide coménique occasionne dans les sels de plomb et d'argent des précipités de sels unibasiques ; les coménates à 2 atomes d'alcali produisent dans les mêmes sels des précipités jaunes. Le *coménate d'argent unibasique* est blanc, cristallin ; le sel bibasique est jaune et gélatineux ; l'un et l'autre se réduisent sans explosion quand on les chauffe.

Acide pyroméconique.

Formule de l'acide cristallisé : C_{10} H_6 O_5, H_2 O.

Cet acide, découvert par SERTUERNER, fut pendant longtemps envisagé comme de l'acide méconique sublimé, jusqu'à ce qu'enfin ROBIQUET démontrât qu'il est un produit de la décomposition de l'acide coménique.

En effet, on l'obtient par la distillation sèche de l'acide coménique cristallisé, comme sublimé incolore, composé de lamelles brillantes et aplaties. Il est facile de se rendre compte de sa formation, en considérant que l'acide coménique renferme les éléments de 1 atome d'acide pyroméconique hydraté et de 2 atomes d'acide carbonique :

1 at. d'acide pyroméconique	C_{10}	H_6	O_5
1 at. d'eau		H_2	O
2 at. d'acide carbonique	C_2		O_4
1 at. d'acide coménique cristallisé	C_{12}	H_8	O_{10}

L'acide pyroméconique, qui forme le résidu de la préparation de l'acide coménique, ne renferme pas la quantité d'eau qu'il retient en cristallisant dans l'eau ; mais, comme le prouve le dégagement simultané de l'eau, il contient une quantité d'eau moindre que celle qui correspond à la formule d'où l'on déduit sa formation. Cette circonstance explique la production simultanée des autres substances qu'on observe dans la distillation de l'acide coménique. En effet, outre l'acide pyroméconique, on y remarque une eau acide, un liquide oléagineux, coloré, et, vers la fin de l'opération, une matière cristallisée en aiguilles allongées, d'un blanc terne, très acides et peu solubles dans l'eau, qui, comme tous les acides congénères de l'acide méconique, possèdent la propriété de colorer en rouge les sels de peroxide de fer. 2 atomes d'acide coménique anhydre renferment les éléments de 1 atome d'acide méconique anhydre et de 1 atome d'acide pyroméconique anhydre.

1 at. d'acide pyroméconique	C_{10}	H_6	O_5
1 at. d'acide méconique	C_{14}	H_2	O_{11}
2 at. d'acide coménique	C_{24}	H_8	O_{16}

Pour obtenir à l'état pur l'acide pyroméconique, on purifie par une nouvelle sublimation les cristaux provenant de la distillation sèche de l'acide méconique et de l'acide coménique.

L'acide pyroméconique se présente alors sous forme de tables à 4 pans ou à base rhombe, ou d'octaèdres allongés, incolores et doués d'un grand éclat. Sa saveur est styptique avec un arrière-goût amer ; il fond entre 120° et 125° en un liquide oléagineux et se sublime sans laisser de résidu. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool ; il cristallise d'une solution alcoolique saturée à chaud en lamelles micacées. Il réduit la dissolution d'or et communique aux sels de peroxide de fer une coloration rouge ; il se volatilise avec les vapeurs d'eau quand on fait bouillir sa dissolution. Les propriétés de ses sels sont inconnues ; on sait seulement que l'acide précipite les sels de plomb et que le précipité blanc qu'on obtient présente la composition :

$$C_{10} H_{6} O_{8}, Pb O.$$

D'après ROBIQUET on obtient, en sursaturant légèrement une lessive de potasse par de l'acide pyroméconique, des cristaux d'acide pyroméconique, qui sont exempts de potasse.

ACIDE TANNIQUE ET ACIDES QUI S'Y RATTACHENT.

Acide tannique.

Synonymes : *tannin, acide quercitannique* (BERZÉLIUS).
Formule : $C_{18} H_{10} O_{9}$, 3 H_2 O ; symbole = $\overline{Qi}$, 3 *aq*.
Composition de l'acide séché à 100° :

18 at. de carbone	=	1375,83	—	51,42
15 at. d'hydrogène	=	99,83	—	3,73
12 at. d'oxigène	=	1200,00	—	44,85
1 at. d'acide tannique	=	2675,66	—	100,00

Ce corps se trouve tout formé dans le bois, la racine, les feuilles et particulièrement dans l'écorce de toutes les variétés de quercus et de beaucoup d'autres plantes ; dans les noix de galle, on le rencontre à l'état de grande pureté.

Pour le préparer, voilà comment on s'y prend :

Dans un appareil de déplacement qu'on peut fermer et dont l'ouverture inférieure est bouchée avec un peu de coton, on introduit des noix de galle concassées, de manière à le remplir tout à fait. On verse sur la poudre de l'éther aqueux, de sorte que tout l'espace intérieur est occupé par le liquide. On ferme hermétiquement l'ouverture supérieure de l'appareil et on abandonne le tout à lui-même pendant plusieurs heures. Au bout de ce temps, on laisse échapper l'air contenu dans la partie inférieure de l'appareil, ainsi que les vapeurs d'éther, en soulevant légèrement le bouchon, de sorte que le liquide peut s'écouler sans peine. Dans la carafe de l'appareil se trouvent alors deux liquides, dont l'un est pesant, sirupeux et jaunâtre, et qui n'est autre chose qu'une solution très concentrée d'acide tannique dans l'eau; la liqueur surnageante est colorée en vert et se compose d'une solution éthérée d'acide gallique et d'autres matières. On continue à verser de l'éther sur les noix de galle, tant qu'il s'écoule encore par l'orifice inférieur deux liquides distincts (PELOUZE).

On peut remplacer l'appareil de déplacement par une grande pipette, dont la partie inférieure repose sur une carafe au moyen d'un bouchon de liége et dont l'ouverture supérieure se ferme également d'une manière semblable.

L'éther, qui doit servir à cette opération, doit être saturé préalablement par de l'eau, ce qu'on fait en agitant le mélange de ces deux liquides, ou, ce qui revient au même, on peut, avant de traiter les noix de galle par l'éther, exposer celles-ci pendant quelques instants à un courant de vapeurs d'eau. Si, au lieu de procéder ainsi, on se contente d'humecter les noix de galle avec de l'eau, on obtient un produit très coloré.

On sépare le liquide sirupeux de la solution éthérée qui surnage, et, après l'avoir lavé à plusieurs reprises avec de nouvelles quantités d'éther, on le dessèche au bain-marie. Ordinairement on obtient alors une masse jaune, boursouflée, très poreuse, qui retient avec opiniâtreté une petite quantité d'éther. On l'en purifie en la dissolvant dans l'eau et la faisant évaporer dans le vide sur de l'acide sulfurique (PELOUZE).

Le produit ainsi obtenu forme une masse incolore ou légè-

rement jaunâtre, non cristalline, semblable à la gomme desséchée, sans odeur, inaltérable à l'air sec et prenant peu à peu à l'air humide une teinte plus foncée. Dans l'eau, il se dissout facilement et en grande quantité; la solution possède une saveur franchement astringente, sans amertume, rougit les couleurs végétales bleues et décompose les carbonates alcalins en produisant une vive effervescence. Beaucoup de sels à base d'alcali, ainsi que le chlorure de potassium et le chlorure de sodium, la coagulent.

L'acide tannique est soluble dans l'alcool aqueux, et, à l'état dans lequel on l'obtient par la dessiccation de la solution aqueuse, très peu soluble dans l'éther. Lorsqu'on épuise les noix de galle par de l'éther anhydre, la solution renferme une quantité abondante d'acide tannique, mélangé d'un peu d'acide gallique; si on verse dans cette dissolution de l'eau, celle-ci s'empare de tout l'acide tannique, tandis que l'acide gallique reste dissous dans l'éther.

Par l'action de l'air, surtout à une température élevée, la solution aqueuse de l'acide tannique se transforme en acide *gallique* et acide *ellagique;* il y a, dans ce cas, absorption d'oxigène et séparation d'un volume d'acide carbonique égal au volume d'oxigène absorbé (Pelouze). Dans des vases fermés, cette solution se conserve parfaitement.

Le chlore la décompose en produisant une teinte brune et un dépôt de couleur également brune.

Une solution d'acide tannique, de concentration moyenne, donne, avec les acides sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, arsénique et borique, un précipité blanc, épais, qui est très soluble dans l'eau pure et dans l'alcool. Ce précipité n'est autre chose qu'une combinaison d'acide tannique avec ces différents acides, combinaison dont la composition est du reste inconnue (Berzélius).

Lorsqu'on précipite une solution chaude d'acide tannique par l'acide sulfurique, le dépôt s'agglomère en formant une masse résinoïde; à la température ordinaire ce composé ne se dissout pas dans l'acide sulfurique étendu, mais il s'y dissout facilement à la température de l'ébullition. La solution prend alors

une teinte foncée, et, après l'avoir fait bouillir pendant quelques minutes, on n'y retrouve plus d'acide tannique, mais, après le refroidissement, on obtient une grande quantité de cristaux d'acide gallique. La même transformation a lieu lorsqu'on chauffe l'acide tannique avec un excès d'alcalis caustiques.

Les acides acétique, oxalique, citrique, tartrique, malique, succinique et lactique ne précipitent pas la solution aqueuse de l'acide tannique.

L'acide tannique se combine à la peau animale, en formant un composé non putrescible, insoluble dans l'eau, connu sous le nom de *cuir*. Lorsqu'on introduit dans sa solution aqueuse un morceau de peau, celui-ci s'empare de tout l'acide, de sorte que finalement on n'en retrouve plus de trace dans le liquide (Pelouze, Davy). L'augmentation de poids de la peau desséchée peut servir à déterminer d'une manière approximative la quantité d'acide tannique renfermée dans une dissolution.

L'acide tannique précipite complétement la dissolution de la gélatine animale, en flocons épais, qui se dissolvent dans le liquide surnageant, à la température de l'ébullition. Par un excès d'acide tannique, ce précipité s'agglutine par la chaleur et forme enfin une masse visqueuse et élastique.

L'acide tannique précipite les solutions de fécule, de glaïadine, d'albumine animale et de gluten ; de même il se combine avec la fibrine animale. Sa solution aqueuse est décomposée à chaud par le peroxide de manganèse et celui de plomb, sans qu'il se forme de l'acide gallique.

Par l'action de la chaleur, il se décompose en acide métagallique et acide pyrogallique.

Tannates.

Les sels solubles que l'acide tannique forme avec les bases, ont la propriété caractéristique de précipiter les sels oxigénés et les sels haloïdes de peroxide de fer avec une couleur noir bleu foncé ; mélangés à l'état neutre avec une solution de gélatine animale, ils n'y occasionnent aucun trouble, mais lorsqu'on ajoute au mélange un acide étendu, il s'y forme à l'instant même un précipité épais et gélatineux.

Le *tannate d'oxide d'éthyle* n'a pas encore été obtenu.

Tannates à base d'alcaloïde. — Les solutions de la plus grande partie des bases organiques donnent avec l'acide tannique et les tannates solubles des précipités blancs, peu solubles dans l'eau et très solubles dans l'acide acétique.

Tannate de potasse. — Une solution aqueuse d'acide tannique, pas trop étendue, donne, quand on la sature par de l'hydrate de potasse ou du carbonate de potasse, un précipité très épais, qui, à l'air, se dessèche en une poudre grise non cristalline. Le précipité est très soluble dans un excès de potasse ; lorsqu'on le chauffe dans le liquide, l'acide tannique se convertit en acide gallique et une autre substance, qui colore le liquide en brun foncé. La solution de tannate de potasse, préparée à froid, absorbe, lorsque l'alcali est en excès, l'oxigène de l'air avec beaucoup d'avidité en se colorant en brun.

Tannate d'ammoniaque. — L'ammoniaque se comporte avec l'acide tannique à peu près comme la potasse.

Tannate de soude. — C'est un sel très soluble.

Les *tannates de baryte*, de *strontiane*, de *chaux* et de *magnésie* sont très peu solubles.

Tannate de protoxide de fer. — Les sels de protoxide de fer, mélangés avec une solution d'acide tannique, n'éprouvent aucune altération ; lorsqu'on abandonne le mélange au contact de l'air, il prend, au bout de quelques heures, une coloration noir bleu très foncé.

Tannate de peroxide de fer. — Les solutions des sels oxigénés ou haloïdes de fer *au maximum* colorent l'acide tannique en noir ; le précipité qui se forme quand on ajoute du sulfate de peroxide de fer à une solution d'acide tannique, renferme, pour 1 équivalent de peroxide de fer, 3 atomes d'acide tannique hydraté = $\overline{Q}t$, 3 *aq*. (Pelouze). Les tannates neutres, à base d'alcali, occasionnent, dans les sels de peroxide de fer, un précipité noir, pulvérulent.

Tannate de plomb. — L'acétate de plomb est précipité par l'acide tannique en flocons blancs, épais ; lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps le précipité dans le liquide, contenant un excès d'acétate de plomb, on obtient une poudre jaune, grenue,

qui, pour 1 atome d'acide tannique anhydre, contient 3 atomes d'oxide de plomb, remplaçant exactement les 3 équivalents d'eau d'hydrate de l'acide. Le précipité qui se forme, lorsqu'on ajoute à froid de l'acide tannique à une dissolution d'acétate de plomb, renferme, d'après BERZÉLIUS, 34,21 pour cent d'oxide de plomb.

Tannate d'antimoine : $3\,\overline{Qt}, Sb_2\,O_3$. — On obtient ce composé en précipitant une solution d'émétique par de l'acide tannique. Le précipité est blanc, et le liquide restant renferme de l'acide tannique dans une combinaison particulière avec du tartrate acide de potasse.

La manière dont l'acide tannique se comporte avec les bases mérite d'être soumise à un examen plus approfondi.

Produits de décomposition de l'acide tannique.

Nous avons déjà dit précédemment que la solution aqueuse de l'acide tannique est précipitée par l'acide sulfurique étendu, et qu'en dissolvant ce précipité dans l'acide sulfurique étendu et bouillant, on ne trouve plus d'acide tannique dans le liquide.

La dissolution concentrée donne, après le refroidissement, une quantité abondante d'acide gallique, coloré en brun. Il ne se forme par cette métamorphose aucun produit gazeux et volatil; outre la matière colorante, on n'a pu remarquer aucune autre combinaison accompagnant l'acide gallique.

L'identité des produits de la distillation sèche de l'acide tannique et de l'acide gallique, jointe à quelques observations de ROBIQUET sur ces substances, a conduit quelques chimistes à admettre dans l'acide tannique la préexistence de l'acide gallique. ROBIQUET a observé en effet qu'un extrait aqueux de noix de galle, étendu d'eau et abandonné à lui-même pendant quelques mois, dépose une quantité abondante d'acide gallique cristallisé. Comme l'extrait récemment préparé ne renferme que très peu d'acide gallique et qu'il perd peu à peu la propriété de précipiter la gélatine animale, il ne peut y avoir de doute que dans ce cas aussi, l'acide gallique soit un produit de la décomposition de l'acide tannique. Du reste, dans les circonstances actuelles, il serait

difficile, sinon impossible, de se prononcer sur la constitution du corps qui, avec l'acide gallique, formerait l'acide tannique.

D'après les observations de BRACONNOT, la poudre de noix de galle, humectée d'eau, peut entrer en fermentation vineuse, en donnant de l'alcool et de l'acide carbonique ; la formation de ces produits suppose la présence du sucre, corps que l'on n'a pas encore trouvé dans la noix de galle. 3 atomes d'acide tannique renferment les éléments de 6 atomes d'acide gallique et de 1 atome de sucre de raisin.

Les observations de CHEVREUL et de PELLETIER sont très intéressantes. Ce dernier a trouvé qu'un mélange d'acide gallique et de gomme précipite la solution de gélatine, propriété qui manque à chacun de ces corps pris isolément.

Dans la transformation de l'acide tannique en acide gallique, par l'action de l'oxigène sur une solution aqueuse du premier acide, il se dégage, suivant les recherches de PELOUZE, 1 volume d'acide carbonique égal au volume d'oxigène absorbé. 1 atome d'acide, en absorbant 8 atomes d'oxigène, peut en effet former 4 atomes d'acide carbonique, 2 atomes d'acide gallique et 2 atomes d'eau :

$$\left.\begin{array}{r} C_{18}\ H_{16}\ O_{12} \\ O_{8} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{lll} \text{2 at. acide gallique} & = & C_{14}\ H_{12}\ O_{10} \\ \text{4 at. acide carbon.} & = & C_{4}\ \ \ \ \ \ O_{8} \\ \text{2 at. d'eau} & = & \ \ \ \ \ H_{4}\ O_{2} \end{array}\right.$$

$$C_{18}\ H_{16}\ O_{20} = \qquad\qquad C_{18}\ H_{16}\ O_{20}$$

D'après les expériences de ROBIQUET, cette transformation s'opère très lentement ; après avoir abandonné pendant huit mois l'acide tannique au contact de l'air, il n'en a trouvé que la moitié de convertie en acide gallique. ERDMANN a remarqué qu'il se forme dans ce cas beaucoup d'acide ellagique.

Nous avons déjà fait observer qu'en traitant l'acide tannique par du peroxide de plomb ou de manganèse, on n'obtient pas d'acide gallique.

Lorsqu'on dissout dans l'eau pure le précipité qu'occasionne l'acide sulfurique dans l'acide tannique et qu'on expose cette dissolution pendant quelque temps à un endroit chaud, dans un vase

fermé, il se produit dans le liquide de gros cristaux d'acide gallique, transparents, de couleur foncée, et le liquide lui-même perd peu à peu la propriété de précipiter la solution de gélatine. La quantité de matière colorante, qui se forme dans ce cas, est proportionnellement bien moindre que celle que l'on obtient à la température de l'ébullition, et il est permis d'en conclure que cette matière n'est qu'un produit secondaire de la décomposition d'une matière incolore, qui se forme, outre l'acide gallique, par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide tannique. L'acide sulfurique, qui est cause de cette métamorphose, se retrouve dans le liquide à son état primitif.

En déduisant de 1 atome d'acide tannique les éléments de 2 atomes d'acide gallique anhydre, on a une combinaison qui renferme le carbone et les éléments de l'eau dans le même rapport que l'hydrate d'acide acétique :

$C_{18}\ H_{16}\ O_{12}$ 1 atome d'acide tannique hydraté
$C_{14}\ H_{8}\ O_{8}$ 2 atomes d'acide gallique anhydre.

$C_{4}\ H_{8}\ O_{4}$

Cependant on ne trouve pas d'acide acétique dans les produits de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide tannique. En triplant la formule $C_4\ H_8\ O_4$, on obtient la composition du sucre d'amidon sec ; cependant ce dernier corps peut être chauffé avec de l'acide sulfurique, de la même concentration, sans brunir et sans éprouver de décomposition.

La conversion de l'acide tannique en acide gallique se fait aussi rapidement par l'action d'un excès d'alcali que par celle de l'acide sulfurique.

La question de savoir si l'acide gallique se trouve tout formé dans l'acide tannique, présente quelque intérêt sous le rapport de la constitution de ce dernier. Cependant la préexistence de l'acide gallique ne peut nullement être déduite des faits que nous venons d'exposer, à moins que l'on ne veuille admettre que l'acide méconique, par exemple, contienne de l'acide carbonique ou de l'acide oxalique, corps qui se forment très facilement par l'action

des acides ou des alcalis hydratés. Une telle manière de voir ne repose jusqu'à présent sur aucune espèce de fondement.

Acide gallique.

Formule de l'acide cristallisé : $C_7\ H_2\ O_3,\ 3\ H_2\ O = \bar{G},\ 3\ aq.$

Id. de l'acide séché à 100° : $C_7\ H_2\ O_3,\ 2\ H_2\ O = \bar{G},\ 2\ aq.$

Id. de l'acide contenu dans le sel de plomb (A) : $C_7\ H_2\ O_3,\ H_2\ O = \bar{G},\ aq.$

Formule de l'acide contenu dans le sel de plomb (B) : $C_7\ H_2\ O_3 = \bar{G}.$

Cet acide a été découvert par SCHÉELE. Il se trouve tout formé dans les graines de mango, et se produit par la décomposition de l'acide tannique.

Pour le préparer, on précipite à froid par de l'acide sulfurique une solution d'acide tannique pur ou bien un extrait concentré de noix de galle fait avec de l'eau froide ; on lave la bouillie obtenue avec de l'acide sulfurique étendu, on l'exprime encore humide et on l'introduit à cet état dans de l'acide sulfurique étendu et bouillant (1 partie d'acide pour 2 parties d'eau). Après avoir fait bouillir la solution pendant quelques minutes, on la laisse refroidir ; on purifie les cristaux ainsi obtenus de l'acide sulfurique qui y adhère, en les faisant cristalliser de nouveau. Le nouveau produit est encore coloré ; on le dissout dans l'eau bouillante, on l'ajoute par de l'acétate de plomb, et, après avoir lavé le précipité par l'eau bouillante, on le délaie dans l'eau et on le décompose par l'hydrogène sulfuré ; le sulfure de plomb qui se forme dans ce cas, sert de décolorant.

SCHÉELE a proposé une autre méthode qui consiste à abandonner des noix de galle pulvérisées et humectées d'eau pendant quelques mois, dans des vases ouverts (SCHÉELE) ou dans des vases fermés (ROBIQUET). La transformation de l'acide tannique en acide gallique est beaucoup favorisée par une température de 25 à 30° (BRACONNOT.) Au bout de ce temps, on exprime la masse et on traite le résidu par l'eau bouillante qui dissout l'acide gallique. On décolore les cristaux, qui se forment après le refroidissement du liquide, par du charbon animal.

L'acide gallique, qui se dépose peu à peu dans ces solutions, cristallise en prismes confus, très volumineux; celui qu'on obtient par le refroidissement d'une solution bouillante cristallise en aiguilles déliées, soyeuses, ordinairement un peu jaunâtres. Il est sans odeur et contient 9,25 pour cent d'eau, qu'il perd à 100°. Il se dissout difficilement dans l'eau froide; d'après Braconnot, il en exige 100 parties pour s'y dissoudre; il est soluble dans 3 parties d'eau bouillante; la solution présente une saveur aigre et astringente. Il est très soluble dans l'alcool et se dissout peu dans l'éther. A l'état pur, il ne précipite pas la solution de gélatine.

Si l'on introduit dans un liquide aqueux, contenant du tannin et de l'acide gallique, un fragment de peau animale, le tannin est complétement absorbé, tandis que l'acide gallique reste en dissolution.

A l'abri de l'air, la solution aqueuse se conserve sans altération, mais si l'on favorise l'accès de l'oxigène, il s'y dépose une matière brun noir, en même temps qu'il y a dégagement d'acide carbonique; la solution se colore alors et se couvre de moisissures. Cette décomposition est plus rapide, lorsqu'on ajoute à la solution des acides minéraux ou des alcalis.

La solution de l'acide gallique est décomposée par le chlore; le perchlorure d'or et le nitrate d'argent s'y réduisent à l'état métallique. Les sels de peroxide de fer prennent, à froid, une teinte bleu foncé; si l'on vient à les chauffer avec le liquide, celui-ci se décolore, en dégageant de l'acide carbonique, tandis que le sel de peroxide est réduit à l'état de protoxide.

Lorsqu'on ajoute une solution concentrée d'acide gallique à une solution étendue d'un sel de peroxide de fer, il s'y produit un précipité noir, qui, laissé en contact avec le liquide, finit par se réduire en partie à l'état de protoxide. Une dissolution d'oxide ferroso-ferrique donne, avec l'acide gallique, un précipité noir foncé, qui ne s'altère plus, si on l'abandonne dans le liquide.

A chaud, l'acide gallique cristallisé se dissout dans l'acide sulfurique concentré; à 140°, la solution est légèrement colorée en brun jaunâtre; à une température plus élevée, elle prend une teinte cramoisie. Lorsqu'on la laisse refroidir dans cet état et

qu'on la verse ensuite dans de l'eau froide, il se forme un précipité abondant, brun rouge, d'un aspect cristallin, ne contenant pas d'acide sulfurique et perdant à 100° 10 pour cent d'eau. Cette substance n'est autre chose que de l'acide gallique, qui a perdu 1 atome d'eau de cristallisation et 1 atome d'eau d'hydrate ; sa composition, à l'état sec, se représente, d'après ROBIQUET, par la formule $C_7 H_4 O_4$. Elle ne se dissout pas dans l'eau ; les alcalis la dissolvent aisément ; cette solution, exposée à l'air libre, dépose des cristaux colorés, très solubles. D'après ROBIQUET, cet acide gallique déshydraté se combine avec certaines substances organiques, et leur communique les mêmes nuances que la garance, si l'on emploie à cet effet les mêmes mordants qu'avec cette dernière ; chauffé à l'état sec, il se décompose en produisant de petits cristaux prismatiques, d'une couleur rouge cinabre.

Si l'on chauffe l'acide gallique cristallisé dans une solution de chlorure de calcium (contenant 2 parties de chlorure pour 5 parties d'eau), il s'y dissout en dégageant de l'acide carbonique ; lorsqu'on élève la température jusqu'à 120 ou 122°, il se précipite une poudre grenue, jaunâtre, qui, examinée à la loupe, se présente sous forme de polyèdres transparents. Ces derniers rougissent les couleurs bleues végétales ; si on les laisse pendant quelque temps sur du papier, ils communiquent aux points de contact une teinte noire. Séchés à 20 ou à 30°, ils se conservent sans altération. On n'en connaît pas encore la composition (ROBIQUET).

Sous l'influence de la chaleur, l'acide gallique se décompose en acide carbonique, acide pyrogallique et acide métagallique.

Gallates.

Toutes les combinaisons de l'acide gallique avec les bases se distinguent par la facilité avec laquelle elles absorbent l'oxigène en présence d'un excès d'alcali. L'acide gallique se convertit alors en partie en acide carbonique, en partie en une matière brune insoluble dans l'eau. Si l'on ajoute à un liquide, qui présente une réaction alcaline, une petite quantité d'acide gallique, celui-ci, en se transformant dans cette matière brune, communique à la

liqueur une teinte jaune qui devient peu à peu verte, rouge, et enfin brune, presque noire. Si la réaction alcaline est due à la présence de la potasse ou de la soude, la liqueur reste claire; lorsque celle-ci contient de la chaux ou de la magnésie, elle se trouble et occasionne la formation d'un précipité noir. Dans les eaux minérales, qui renferment du carbonate de magnésie ou de la chaux dissoute dans l'acide carbonique, cette réaction se manifeste lors même qu'avant d'y ajouter l'acide gallique, on les a maintenues en ébullition pendant quelque temps. C'est à tort qu'on attribuait autrefois la coloration, qui a lieu dans ce cas, à la présence de quelque oxide métallique. Cependant, on n'a pas encore examiné quels sont les produits de décomposition, qui correspondent à chacune des nuances observées dans ces réactions.

Parmi les gallates, il n'y a que le sel acide à base d'ammoniaque et les sels à base d'oxide de plomb, dont on connaisse la composition d'une manière précise.

Gallate acide d'ammoniaque. — On l'obtient en saturant à moitié l'acide gallique par de l'ammoniaque et faisant cristalliser le mélange à l'air ou à l'aide d'une chaleur modérée. Il cristallise en prismes raccourcis, légèrement jaunâtres, peu solubles dans l'eau froide et s'y dissolvant très bien à chaud. Il ne perd pas de son poids à 100°. Sa composition s'exprime par la formule :

$$\begin{array}{l} C_7\ H_2\ O_3,\ Ad\ H_4\ O \\ C_7\ H_2\ O_3,\ \ 2\ H_2\ O \\ \hline C_{14}\ H_{10}\ N_2\ O_9 \end{array}$$

Gallate de plomb unibasique. — Lorsqu'on ajoute à une solution aqueuse et chaude d'acide gallique une dissolution d'acétate de plomb, de manière que l'acide gallique reste en excès, il se forme un précipité blanc, qui, abandonné à lui-même dans la liqueur, se transforme bientôt en une poudre cristalline, brillante, de couleur grise. Chauffée à 100°, celle-ci renferme :

$$2\ C_7\ H_2\ O_3,\ \left.\begin{matrix} Pb\ O \\ H_2\ O \end{matrix}\right\} + aq.$$

Elle contient en 100 parties 57,874 parties d'oxide de plomb et perd à 160° 1 atome d'eau (Otto).

Gallate de plomb bibasique. — Pour le préparer, on verse dans une solution bouillante d'acétate de plomb neutre une solution d'acide gallique ; si le sel de plomb est maintenu en excès, il se produit alors un précipité blanc, floconneux, qui devient gris par l'ébullition du mélange et prend un aspect cristallin. Il se compose de $C_7 H_2 O_3$, 2 Pb O et renferme en 100 parties 76,7 pour cent d'oxide de plomb.

Le *gallate d'oxide d'éthyle* n'a pas encore été obtenu. Les sels de *potasse,* de *soude,* de *protoxide de manganèse,* de *protoxide de fer,* de *zinc,* de *cobalt* et de *nickel* sont solubles, les autres sont insolubles.

Produits de l'action de la chaleur sur l'acide tannique et l'acide gallique.

Lorsqu'on soumet l'acide tannique à la distillation sèche, à un feu brusque, il se boursoufle considérablement et se fond en un sirop noir qui ne tarde pas à se solidifier si l'on continue à chauffer dès que le dégagement de gaz a cessé. Les produits volatils que l'on recueille dans cette opération consistent en acide carbonique, eau et une substance cristalline très fusible, que l'on prenait autrefois pour de l'acide gallique pur, mais qui a été reconnue par Pelouze pour être un produit de décomposition de celui-ci. Cette matière a reçu le nom d'*acide pyrogallique.*

La masse solide qui reste dans la cornue se dissout dans les alcalis, en leur communiquant une teinte noir brun foncé ; elle est précipitée de ses dissolutions à l'état d'une poudre noire. C'est ce corps que Pelouze a appelé *acide métagallique* et auque Berzélius a donné le nom d'*acide mélangallique.*

Si l'on expose l'acide gallique pendant un certain temps à l'influence d'une température de 210°, il se transforme en une poudre grise, qui, délayée dans l'eau, en absorbe peu à peu une quantité considérable, se dissout sans résidu dans l'eau chaude et donne, par le refroidissement, des cristaux rougeâtres, d'une saveur astringente. A 225 — 230°, l'acide gallique pur entre en fusion ; il reste dans la cornue une masse noirâtre, d'un grand éclat, et se dissolvant presque entièrement dans l'eau froide. La

solution présente la saveur du cachou et précipite abondamment la solution de gélatine. Cette substance diffère de l'acide tannique par sa couleur et en ce qu'elle ne précipite pas les solutions des alcaloïdes. A une température encore plus élevée, on obtient un résidu qui se dissout en partie dans l'eau, et enfin une portion tout à fait insoluble dans l'eau, qui n'est autre chose que de l'acide métagallique (Robiquet). Les produits volatils de la distillation sèche de l'acide gallique sont, comme pour l'acide tannique, de l'acide carbonique, de l'eau et de l'acide pyrogallique.

Acide pyrogallique.

La formule la plus simple pour exprimer la composition de cet acide est la suivante : $C_2 H_2 O$; on ne sait pas si son équivalent doit être représenté par $C_6 H_6 O_3$ ou par $C_8 H_8 O_4$.

Cet acide, qui a été découvert par Schéele, est un produit de l'action de la chaleur sur l'acide tannique et l'acide gallique.

Pour le préparer, on chauffe brusquement de l'acide tannique ou de l'acide gallique bien sec dans une cornue, à l'aide d'une lampe à esprit de vin, jusqu'à ce qu'on obtienne des produits empyreumatiques colorés; on recueille ensuite les cristaux, qui se condensent dans le col de la cornue et dans le récipient, et on les purifie, par une nouvelle sublimation, à une douce chaleur.

Ainsi obtenu, l'acide pyrogallique se présente sous forme de lamelles ou d'aiguilles blanches, d'une saveur amère légèrement astringente. Il ne rougit pas le tournesol, fond à 115°, bout à 210° et se sublime sans altération. Chauffé brusquement au-dessus de 250°, il noircit et se décompose en eau et acide métagallique; à une température encore plus élevée, ce dernier se décompose lui-même en charbon et produits empyreumatiques.

L'acide pyrogallique se dissout dans 2 ¼ d'eau à 13° ; la solution ne peut pas être évaporée à l'air sans s'altérer ; elle absorbe alors de l'oxigène et dépose une poudre brune. L'acide est également soluble dans l'alcool et l'éther ; de même il se dissout dans l'acide sulfurique concentré sans se colorer. Sa solution aqueuse réduit à l'état de métal les sels solubles d'or, d'argent et de mercure ; elle colore en bleu noir les sels de protoxide de fer. Les

sels de peroxide de fer en sont ramenés à l'état de protoxide, sans dégagement d'acide carbonique ; par cette réaction, la dissolution prend une teinte brun rouge.

Lorsqu'on ajoute un sel de peroxide de fer à un excès d'acide pyrogallique, le liquide prend une teinte noir bleuâtre par suite de la formation de protoxide.

Si l'on évapore le liquide brun rouge, produit par l'addition d'une certaine quantité d'acide pyrogallique à un excès de sulfate de peroxide de fer, on obtient des cristaux de sulfate de protoxide. Lorsqu'on ajoute ensuite aux eaux mères de l'alcool, de manière à en précipiter les dernières portions de sulfate, il y reste de l'acide sulfurique avec une certaine quantité de matière brune ; celle-ci est exempte de fer, possède une saveur astringente et précipite la solution de gélatine. Cependant, comme les sels de peroxide de fer ne sont pas troublés par les alcalis, si des substances organiques se trouvent en présence, il serait possible que, bien que la matière ne donne pas de précipité avec les alcalis, elle renfermât tout de même un sel de peroxide de fer qui lui communique la saveur astringente et la propriété de précipiter la solution de gélatine.

La véritable nature de l'acide pyrogallique n'est pas encore bien étudiée ; quoique, d'après certains auteurs, il présente une réaction légèrement acide, on ne lui connait cependant d'autres propriétés que celle de précipiter quelques sels métalliques. Il se trouve dans le même rapport avec l'acide gallique que l'acétone avec l'acide acétique.

Pyrogallates. — Parmi les combinaisons de l'acide pyrogallique avec les bases, celle qu'il forme avec l'oxide de plomb a été examinée par Berzélius, Pelouze et Campbell. D'après Berzélius et Pelouze, le précipité que l'on obtient en ajoutant une solution d'acide pyrogallique à de l'acétate de plomb, présente la composition : $C_6 H_3 O_3$, $Pb O$; suivant Campbell, au contraire, il renferme $C_6 H_2 O_4$, $Pb O$.

Quant aux autres sels, on sait seulement que ceux à base d'alcali sont solubles, tandis que la majeure partie des autres pyrogallates sont insolubles.

En présence d'un excès d'alcali, les pyrogallates absorbent

l'oxigène et éprouvent à peu près la même décomposition que les gallates ; il se dégage alors de l'acide carbonique tandis que la liqueur alcaline se colore.

Une solution d'acide pyrogallique, neutralisée par de la potasse, occasionne dans les sels de peroxide de fer un précipité bleu foncé, dans ceux de protoxide un précipité noir bleuâtre. L'acide libre, mis en contact avec l'hydrate de peroxide de fer, se combine avec lui en formant une combinaison bleue, soluble en partie.

Acide métagallique.

Synonyme : *acide mélangallique* (Berzélius).

Formule de l'acide anhydre : $C_6\ H_4\ O_2$ (Pelouzé).

Poids atomique probable : $C_{12}\ H_6\ O_3$, *aq*.

Ce corps se produit par l'action d'une température élevée sur les acides tannique, gallique et pyrogallique.

Pour le préparer, on expose l'acide gallique ou l'acide tannique à une température de 250°, dans un bain d'huile ; il reste comme résidu dans la cornue, après qu'on a éloigné tous les produits volatils. Dissous dans les alcalis aqueux et reprécipité par un acide, il s'obtient alors à l'état de pureté.

C'est une poudre noire, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis caustiques ; les acides l'en précipitent sans altération. A l'aide de la chaleur, elle décompose les carbonates alcalins, mais non pas les carbonates à base de terres alcalines. Les combinaisons solubles qu'elle forme avec les alcalis possèdent une couleur noire foncée.

Dans les sels de plomb et d'argent, les métagallates alcalins occasionnent un précipité noir. D'après Pelouze, celui que l'on obtient avec les sels d'argent présente la composition : $C_{12}\ H_6\ O_3$, Ag O.

Observations sur la décomposition de l'acide gallique et de l'acide tannique par l'action de la chaleur.

Bien que l'acide tannique et l'acide gallique diffèrent beaucoup entre eux par les quantités relatives de leurs parties consti-

tuantes, ils fournissent néanmoins les mêmes produits sous l'influence d'une température élevée. L'un et l'autre donnent des proportions différentes d'acide métagallique, d'acide pyrogallique, d'eau et d'acide carbonique. L'acide tannique produit bien plus d'acide métagallique que l'acide gallique; l'acide pyrogallique se décompose en acide métagallique et eau, sans donner naissance à de l'acide carbonique ou à quelque autre matière. Il est aisé de développer la production de ces diverses substances, en partant des formules que nous avons admises pour en exprimer la composition; cependant la variété des produits prouve que la réaction n'est pas aussi simple que les équations des formules pourraient le faire supposer.

L'acide tannique peut être considéré comme une combinaison d'acide gallique et d'acide pyrogallique. En effet, 3 atomes de ce corps renferment les éléments de 6 atomes d'acide gallique et de 2 atomes d'acide pyrogallique :

$$3\,(C_{18}\,H_{16}\,O_{12}) = 6\,(C_7\,H_6\,O_5) + 2\,(C_6\,H_6\,O_3).$$

Comme l'acide gallique lui-même renferme les éléments de l'acide carbonique, plus de l'acide pyrogallique, ou de ceux de l'acide carbonique, plus de l'acide métagallique, plus de l'eau, cela suffit pour nous rendre compte de la formation de ces divers produits. La quantité de chacun d'eux varie suivant la température et la manière plus ou moins brusque dont on opère; si l'on distille rapidement, l'acide gallique fournit environ 50 pour cent d'acide pyrogallique et à peu près 20 pour cent d'acide métagallique (Robiquet). Si, au contraire, on procède doucement et que l'on fasse durer l'opération pendant un certain temps, une grande partie d'acide pyrogallique se convertit en acide métagallique.

On conçoit maintenant pourquoi il est impossible de représenter par une formule simple la formation de tous ces produits, et que l'on ne parvient que rarement à décomposer l'acide gallique exactement en acide carbonique et acide pyrogallique; c'est à la décomposition ultérieure ou simultanée de l'acide pyrogallique par l'action de la chaleur qu'il faut nécessairement attri-

buer cette circonstance. Le résidu dans la cornue varie donc naturellement suivant que la décomposition de l'acide gallique ou de l'acide tannique est plus ou moins avancée; pour l'acide gallique, il est brun au commencement et soluble dans l'eau; plus tard, il se compose d'un mélange d'une matière soluble et d'une matière insoluble, et, à la fin de l'opération, on trouve qu'il est tout à fait insoluble dans l'eau. Dans ce dernier état, il constitue alors l'acide métagallique.

Il résulte de ce qui précède d'une manière incontestable, que l'acide gallique, l'acide tannique et l'acide pyrogallique présentent entre eux une connexion intime. La réaction qu'ils exercent sur les sels de fer est pour tous les trois à peu près la même. Cependant, quant à la forme sous laquelle l'acide carbonique et l'acide pyrogallique existent dans l'acide tannique et l'acide gallique, de nouvelles expériences pourront seules nous éclairer à cet égard.

Infusion de noix de galle; acide ellagique.

Les noix de galle sont produites par la piqûre d'un insecte (*cynips gallæ tinctoriæ Olivieri*) sur les feuilles des diverses espèces de quercus. La femelle de cet insecte perfore le tissu extérieur du pétiole, et y dépose ses œufs, autour desquels se forment bientôt des espèces de tubercules qui les enveloppent entièrement. Le *quercus infectoria Oliv.*, qui se rencontre fréquemment dans les contrées montagneuses de l'Asie-Mineure, fournit les meilleures noix de galle; celles-ci renferment 30 à 50 pour cent de matières solubles dans l'eau, composées pour la plus grande partie d'acide tannique.

On a donné le nom d'*infusion* ou de *teinture de noix de galle*, à l'extrait aqueux ou alcoolique des noix de galle, lequel est ordinairement coloré, et renferme, suivant qu'il a séjourné plus ou moins longtemps au contact ou à l'abri de l'air, des quantités variables d'acide tannique et d'acide gallique. Cet extrait sert de réactif pour découvrir les alcalis organiques et certains sels métalliques; avec les premiers, il produit des précipités blancs, et avec beaucoup de sels métalliques des précipités colorés.

Les sels de protoxide de manganèse, de fer, de zinc, de cadmium, ne sont point précipités par l'infusion de noix de galle. Pour les sels de peroxide de fer, le précipité est noir foncé avec un reflet violet; pour ceux d'étain, il est jaunâtre. Les sels de nickel donnent un précipité vert jaunâtre; ceux de cobalt, un blanc jaunâtre; ceux de cérium, un jaunâtre; ceux de deutoxide de cuivre, un gris; les titanates, un rouge; les sels à base de tellure, un jaunâtre; d'antimoine, un blanc; d'oxide de chrome, un brun; de tantale, un jaune rougeâtre; de molybdène, un brun; de plomb, un blanc; d'urane, un brun rougeâtre; de bismuth, un rougeâtre; d'argent, un jaune sale; d'oxide de platine, un vert foncé; d'or, un brun; et enfin d'oxide d'osmium, un violet.

Une infusion de noix de galle, récemment préparée, précipite en blanc les sels de cinchonine, de quinine, de brucine, de strychnine, de codéine, de narcotine et de morphine; tous ces précipités sont solubles dans l'acide acétique.

On a déjà dit plus haut que la solution aqueuse de noix de galle, conservée dans des vases fermés ou exposés au contact de l'air, perd peu à peu la propriété de précipiter la gélatine animale, et qu'on découvre alors dans le liquide une quantité considérable d'acide gallique; dans les solutions concentrées, celui-ci se dépose à l'état cristallin, et se trouve constamment souillé d'une poudre grise, dont on peut le purifier au moyen de l'eau bouillante.

Chevreul a observé que cette poudre grise se dissout dans les alcalis et en est précipitée par les acides; il lui a donné le nom d'*acide ellagique*. Braconnot a fait voir plus tard que cette même matière se forme en plus grande quantité, lorsqu'on maintient à une douce chaleur des noix de galle pulvérisées et légèrement humectées d'eau; dans ce cas, on remarque une réaction en tout semblable à la fermentation vineuse. Lorsqu'on épuise la masse avec de l'eau et qu'on l'exprime dans du linge, on en retire un liquide trouble; la matière qui occasionne ce trouble est l'acide ellagique; on dissout le mélange dans de la potasse caustique, et, après l'avoir filtré, on laisse évaporer à l'air le liquide, qui présente à peine une réaction alcaline. Il

s'y dépose alors un sel de potasse, sous forme de paillettes nacrées, insolubles dans l'eau pure et solubles dans un excès de potasse caustique. En traitant ces cristaux par un acide, celui-ci s'empare de la potasse et laisse l'acide ellagique à l'état de pureté. C'est une poudre insipide, blanc brunâtre, qui ne rougit pas le tournesol et ne décompose pas les carbonates alcalins; elle ne se dissout pas dans l'ammoniaque, mais elle s'y combine en produisant une poudre insoluble; mise en digestion avec de l'eau de chaux, elle se combine à la chaux.

On sait fort peu de chose sur la nature chimique de cet acide. D'après les recherches de PELOUZE, il doit posséder la même composition que l'acide gallique sec : $C_7\ H_6\ O_5$; entre 100 et 120°, il perd 1 atome d'eau et devient $C_7\ H_4\ O_4$.

Il se distingue essentiellement, par sa couleur et par l'insolubilité de son sel de potasse, de la matière que ROBIQUET a obtenue en traitant l'acide gallique par l'acide sulfurique concentré, et qui présente absolument la même composition.

Chauffé à l'état sec, l'acide ellagique produit des vapeurs jaune verdâtre, qui se condensent sous forme d'aiguilles transparentes de même couleur. Ces cristaux, sublimés de nouveau, se décomposent en partie, en laissant un résidu de charbon; ils se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré et en sont précipités par l'eau; ils sont également solubles dans les alcalis et sont précipités de ces dissolutions par les acides. Ils ne se dissolvent ni dans l'eau, ni dans l'alcool, ni dans l'éther.

A l'aide d'une douce chaleur, l'acide ellagique se dissout dans l'acide nitrique avec une teinte rouge de sang; chauffé avec ce dernier pendant quelque temps, il en est tout à fait décomposé et fournit de l'acide oxalique.

En dissolvant l'acide ellagique (probablement impur ?) en partie dans l'alcool au moyen du digesteur distillatoire, CHEVREUL l'a décomposé en acide gallique, une matière colorante jaune, une autre matière colorante rouge, une substance azotée et 1,14 parties de chaux et de fer.

GRISCHON a trouvé l'acide ellagique dans la racine de tormentille.

Combinaisons d'une composition inconnue, ayant quelque rapport avec l'acide tannique.

Les racines de quinquina, le cachou du commerce, la gomme kino, l'écorce des pins et des sapins et beaucoup d'autres substances végétales renferment des matières qui ont de l'analogie avec l'acide tannique, en ce qu'elles possèdent une saveur franchement astringente et la propriété de se combiner avec la peau animale et de précipiter en flocons épais la solution de gélatine. Mais elles se distinguent de l'acide tannique proprement dit par la plus grande solubilité de leurs combinaisons avec les acides minéraux, et par la propriété qu'elles présentent de colorer les sels de peroxide de fer non pas en noir bleuâtre, mais en vert foncé ou en gris.

Voici la liste des plantes médicinales qui renferment l'acide tannique proprement dit, occasionnant un précipité noir bleuâtre dans les sels de fer : iris pseudoacorus, sanguisorba officinalis, les pépins des raisins (vitis vinifera), les diverses espèces de rhus, polygonum bistorta, arbutus uva ursi, myrobalani, saxifraga crassifolia, spiræa filipendula, lythrum salicaria, punica granatum, diverses espèces de potentilla, de geum et de fragaria, rosa, thea, nymphæa, pæonia, geranium sanguineum, ervum lens, cynomorium coccineum, alnus glutinosa, principalement différentes espèces de quercus (noix de galle), poterium sanguisorba.

L'extrait aqueux des plantes suivantes colore en vert les sels de peroxide de fer : salvia, veronica, succisa pratensis, asperula odorata, alchemilla, pulmonaria, symphitum officinale, anagallis, vinca minor, l'écorce des véritables quinquinas, la gomme kino, le café, ulmus campestris, sanicula europæa, drosera rotundifolia, les espèces rumex, æsculus hippocastanum, vaccinium vitis idæa, cinnamomum, la rhubarbe, rhododendron, ledum palustre, pyrola, l'écorce d'alcornoque, agrimonia eupatoria, spiræa aruncus et ulmaria, l'écorce de pirus malus, tormentilla, les fleurs de tilleul, les fleurs de delphinium consolida, aconitum pulsatilla, clematis ; les fleurs de beaucoup de labiées, telles que ocymum prunella, melissa, thymus, scutellaria, ajuga, scordium,

origanum, hysopus, mentha, lamium, glechoma, stachys, ballota, betonica, marrubium et d'autres encore; euphrasia, barbarea, sisymbrium, geranium robertianum, althæa officinalis, catechu, kino, cortex astringens brasiliensis, et plusieurs autres légumineuses, telles que ononis, genista, colutea, etc.; hypericum perforatum, serratula tinctoria, eupatorium cannabinum, tussilago, tanacetum, artemisia, erigeron, conyza squarrosa, inula, solidago virgaurea, arnica, achillea, hieracium, lactuca, lapsana, betula alba, populus; plusieurs fougères, telles que polypodium, aspidium, adianthus.

Les plantes suivantes contiennent de l'acide tannique précipitant en gris les sels de peroxide de fer: verbena officinalis, ratanhia, artemisia vulgaris et absinthium, bellis, matricaria, calendula, urtica dioica.

Du reste, il n'est pas prouvé d'une manière positive que les plantes qui produisent ces différentes réactions contiennent précisément de l'acide tannique; des expériences particulières pourront seules décider cette question.

Les réactions caractéristiques que présentent les extraits astringents de beaucoup de plantes, ont depuis longtemps attiré l'attention des chimistes. On s'est basé sur elles pour distinguer ces extraits, d'autant plus qu'avec leurs réactions varie ordinairement aussi leur saveur C'est ainsi que le tannin du chêne est d'une saveur fort astringente et même nauséabonde; le tannin, renfermé dans le quinquina, le cachou, et verdissant les sels de fer, etc., est moins désagréable, plutôt acerbe, toutefois sa saveur diffère un peu suivant les diverses plantes; enfin celui qui est contenu dans l'extrait de ratanhia et qui précipite en gris les sels de fer, est amer et le moins âcre de tous.

L'expérience a fait voir en outre que les plantes, dans lesquelles on rencontre du tannin bleuissant les sels de fer, n'exercent pas la même action sur l'économie que celles qui renferment du tannin verdissant. Ainsi les noix de galle et l'écorce de chêne sont bien plus efficaces que le cachou et la gomme kino; l'extrait de ratanhia est le moins énergique. Cette particularité a également beaucoup contribué à faire admettre diverses espèces de tannin.

Cependant il résulte des expériences de GEIGER, qu'il ne faut pas attacher trop de prix aux colorations que produisent ces différents tannins dans les sels de fer, car la présence de certains acides ou même d'autres corps les peuvent singulièrement modifier. Ainsi l'infusion de noix de galle occasionne dans les sels de fer un précipité bleu foncé ; lorsqu'on y ajoute de l'acide tartrique, ce précipité est vert. De même si, aux extraits de cachou, de kino, de quinquina, d'écorce de saule ou de ratanhia, qui colorent en vert les sels de fer, on ajoute de l'eau de fontaine contenant du carbonate de chaux, le précipité prend une teinte bleu foncé ; de légères quantités d'eau de chaux, de potasse, d'ammoniaque, etc., produisent le même effet. Lorsque enfin, d'après WALTL, on fait digérer ces extraits avec de la limaille de fer, ils colorent tous en noir bleuâtre les sels de peroxide de fer.

D'après cela, il paraît que la coloration verte ou grise qu'occasionne le tannin dans les sels de fer est due en majeure partie à la présence d'un acide libre, et qu'à l'état de pureté toutes les espèces de tannin sont identiques. Ceci nous explique pourquoi, dans une seule et même plante, on trouve quelquefois diverses espèces de tannin ; ainsi le tannin de la racine de potentilla argentea et anserina bleuit les sels de fer, tandis que celui que l'on rencontre dans les feuilles les verdit ; de même le tannin des feuilles d'alnus glutinosa bleuit et celui de l'écorce de la même plante verdit les sels de fer. Par la même raison, les mêmes parties d'une plante peuvent souvent différer sous le rapport de leurs propriétés médicamenteuses, suivant qu'elles renferment, outre le tannin, d'autres substances en quantité plus ou moins grande.

GEIGER a fait beaucoup d'expériences à cet égard (*Magazin f. Pharm.*, tome 25, numéros 1 et 3).

BERZÉLIUS a prouvé par des expériences postérieures à celles de ce savant (*Magazin f. Pharm.*, tome 31, page 262), que la couleur verte que l'on obtient en ajoutant de l'acide tartrique au précipité bleu noir, formé par les sels de fer dans l'infusion de noix de galle, est due à la présence du tannate de peroxide de fer, qui est de couleur jaune. Il ne réussit pas à transformer en bleu la couleur verte du précipité ferrugineux, occasionné dans l'extrait de quinquina.

Cachou ; acide mimotannique.

Le *cachou* qu'on rencontre dans le commerce n'est autre chose que l'extrait aqueux d'*acacia* ou *mimosa catechu*, desséché et mis en tablettes. Celles-ci sont d'une couleur brune, d'une saveur fort astringente, amère, et d'un arrière-goût douceâtre. Cet extrait renferme une quantité considérable d'acide tannique (*acide mimotannique*, Berzélius) que l'on peut en séparer par l'eau froide et dont les propriétés diffèrent très peu de l'acide tannique des noix de galle.

D'après Berzélius, on l'obtient à l'état de pureté en précipitant par l'acide sulfurique une dissolution concentrée et froide de l'extrait, lavant le précipité par de l'acide sulfurique étendu, l'exprimant entre des doubles de papier et le dissolvant enfin encore humide dans l'eau bouillante. Pour enlever alors l'acide sulfurique, on traite le liquide par du carbonate de plomb réduit en poudre fine, tant qu'il y a effervescence; lorsque les sels de baryte ne troublent plus le liquide, celui-ci contient l'acide tannique pur. On l'évapore ensuite dans le vide et l'on obtient ainsi une masse transparente, légèrement colorée en jaune, astringente, non cristalline, qui est très soluble dans l'eau et l'alcool et présente les mêmes caractères que l'acide retiré des noix de galle (*acide quercitannique*, Berzélius). A l'air, la solution aqueuse de cet acide rougit, et plus rapidement encore quand on vient à la chauffer. Par l'évaporation, l'acide perd sa solubilité à mesure qu'il se colore.

Chauffé à l'état sec, cet acide se décompose; cependant on n'a pas observé, dans ce cas, les mêmes produits que fournit l'acide des noix de galle; du reste ce sujet n'est pas encore approfondi. On n'en sait pas davantage sur la manière dont l'acide mimotannique se comporte avec les autres acides et les alcalis.

Catéchine; acides japonique et rubinique.

La portion de cachou insoluble dans l'eau froide renferme une substance particulière, appelée *catéchine* (*acide tanningénique*,

acide catéchucique), qui a la propriété de se combiner avec l'oxide de plomb. Elle a été découverte par Buechner.

On l'obtient facilement en épuisant le cachou d'abord par de l'eau froide, qui enlève l'acide mimotannique, puis par de l'eau bouillante, qui dissout la catéchine. La dissolution est ordinairement colorée, mais on peut la décolorer aisément en traitant la liqueur bouillante par de l'acétate de plomb. On ajoute ce dernier sel, jusqu'à ce que la liqueur soit à peu près limpide, et on laisse refroidir; au bout de quelque temps, la catéchine cristallise dans la liqueur (Hagen). Pour la purifier davantage, on n'a qu'à la dissoudre dans l'eau bouillante, précipiter la solution par de l'acétate de plomb basique, délayer le précipité dans l'eau chaude et le décomposer par un courant d'hydrogène sulfuré; le sulfure de plomb, qui se forme ainsi, décolore alors la catéchine mise en liberté.

Le papier joseph, qui sert à séparer le précipité, doit être préalablement lavé par de l'acide hydrochlorique, car la catéchine se colore lorsqu'elle se trouve au contact de l'air et de la chaux, de l'oxide de fer ou d'une base.

La catéchine se présente sous la forme d'une poudre blanche, très fine, composée de petites aiguilles soyeuses, qui, par une douce chaleur, entrent déjà en fusion et brunissent à une température plus élevée, en se décomposant. Lorsque, d'après Buechner, on la chauffe de manière à la faire brunir, elle se transforme en acide tannique. Elle est très peu soluble dans l'eau froide; suivant Buechner, une partie de catéchine en exige 16,000 parties pour s'y dissoudre; l'eau bouillante la dissout facilement. Une solution saturée à chaud se prend par le refroidissement en une bouillie cristalline. Elle se dissout dans 2 à 3 parties d'alcool bouillant et dans 10 parties d'alcool froid, dans 7 à 8 parties d'éther bouillant et 120 parties d'éther froid.

La solution aqueuse ne rougit point le tournesol; elle ne décompose pas les carbonates alcalins.

La catéchine sèche absorbe le gaz ammoniaque et l'abandonne dans le vide (Svanberg).

Lorsque la solution dans l'eau froide est exposée à l'air pendant quelques semaines, et qu'on l'évapore ensuite à l'aide de la

chaleur, elle se dessèche en une masse rouge, fendillée, qui se redissout facilement dans l'eau.

La catéchine communique aux sels de peroxide de fer une coloration verte intense ; l'acétate de plomb et le sublimé corrosif la précipitent ; de même, le nitrate d'argent en est réduit à l'état métallique, lorsqu'on ajoute au mélange de l'ammoniaque. L'eau de chaux n'en est pas troublée et ne perd pas ses propriétés alcalines (BUECHNER). D'après SVANBERG, elle précipite l'acétate de chaux.

Les solutions de gélatine, d'amidon, de sels de quinine et de morphine et d'émétique n'en sont point précipitées.

D'après l'analyse de SVANBERG, qui toutefois mérite d'être confirmée, la catéchine renferme en 100 parties 62,53 de carbone, 4,72 d'hydrogène et 32,75 d'oxigène, nombres qui conduisent à la formule : $C_{14}\ H_{12}\ O_6$; celle-ci donne les rapports suivants : 62,94 carbone, 4,11 hydrogène et 32,95 oxigène.

Lorsqu'on traite la catéchine, au contact de l'air, par des alcalis caustiques ou carbonatés, elle se colore en absorbant de l'oxigène ; les alcalis caustiques produisent des solutions noires, les alcalis carbonatés des solutions rouges. Suivant SVANBERG, ce sont là des combinaisons d'un alcali avec de nouveaux acides, formés par la décomposition de la catéchine, et auxquels ce savant a donné les noms d'*acide japonique* et d'*acide rubinique*.

D'après SVANBERG, on obtient l'acide japonique en dissolvant la catéchine dans un excès de potasse caustique, abandonnant la solution au contact de l'air, pendant plusieurs jours, à une douce chaleur, sursaturant par de l'acide acétique et évaporant à siccité. Le résidu sec contient du japonate de potasse acide, de couleur noire, et de l'acétate de potasse, que l'on peut en séparer par des lavages à l'alcool. On dissout ensuite le japonate restant dans l'eau bouillante, et on en précipite l'acide japonique par de l'acide hydrochlorique.

A l'état sec, l'acide japonique se présente sous la forme d'une poudre noire ; récemment précipité et encore humide, il se dissout dans l'eau bouillante et s'y dépose par le refroidissement en grains noirs. Il se dissout dans les alcalis sans former de sels cris-

tallisables. Les sels des terres et des oxides métalliques pesants sont précipités par les japonates alcalins.

D'après l'analyse de SVANBERG, la composition de l'acide japonique s'exprime par la formule : $C_{12} H_8 O_4 + aq$; celle du sel d'argent acide et insoluble, par : $C_{24} H_{16} O_8 + Ag\,O$. Conséquemment 2 atomes d'acide, en se combinant avec 1 atome d'argent, perdraient 2 atomes d'eau.

Sous l'influence du carbonate de potasse, la catéchine se transforme en *acide rubinique*, que l'on prépare absolument d'après le même procédé que l'acide précédent. On ne connaît pas les propriétés de ce nouvel acide. Il forme un sel de potasse acide, insoluble dans l'alcool, de couleur rouge et précipitant en rouge les sels des terres et des oxides métalliques. La composition de l'acide libre est la même que celle de l'acide japonique; suivant la composition du sel d'argent, la composition de l'acide anhydre devrait s'exprimer par : $C_{18} H_{12} O_9$.

Jusqu'à présent, on ne peut pas se rendre compte de la formation de ces divers produits.

PELOUZE a observé que l'éther, mis en contact avec le cachou sec, en extrait un acide tannique, dont la composition est égale à : $C_{18} H_{18} O_8$. De nouvelles recherches pourront nous éclairer sur la question de savoir si cette substance n'est pas identique avec la catéchine; du reste elle en diffère par sa composition.

ACIDE CITRIQUE ET ACIDES RÉSULTANT DE SA DÉCOMPOSITION.

Acide citrique.

A) Formule de l'acide contenu dans le sel d'argent :

$$C_{12} H_{10} O_{11} = \bar{C}i.$$

B) Formule de l'acide (*D*), séché à 100° :

$$C_{12} H_{10} O_{11},\ 3\ H_2 O = \bar{C}i,\ 3\ aq.$$

C) Formule de l'acide cristallisé par refroidissement :

$$C_{12} H_{10} O_{11},\ 3\ H_2 O + aq. = \bar{C}i,\ 4\ aq.$$

D) Formule de l'acide cristallisé par évaporation à 16° :

$$C_{12} H_{10} O_{11},\ 3\ H_2 O + 2\ aq. = \bar{C}i,\ 5\ aq.$$

Cet acide, qui a été découvert par SCHEELE en 1784, se trouve tout formé dans le jus des plantes suivantes : citrus medica, aurantium, prunus padus, vaccinium vitis idæa et oxicoccos, rosa canina, solanum dulcamara, ribes grossularia et rubrum, vaccinium myrtillus, cratægus aria, prunus cerasus, fragaria vesca, rubus idæus, chamæmorus, aconitum lycoctonum, capsicum annuum, asarum europæum, helianthus tuberosus, allium cepa, isatis tinctoria, etc.

On le prépare en décomposant le citrate de chaux par l'acide sulfurique. A cet effet, on prend ordinairement une quantité d'acide sulfurique concentré égale à celle de la craie, qui a servi à la préparation du citrate de chaux, au moyen du jus de citron ou de groseilles; après l'avoir étendu de 5 parties d'eau, on le verse par petites portions sur le citrate de chaux, délayé dans l'eau. On active la décomposition à l'aide d'une douce chaleur. Comme une petite quantité de citrate de chaux entrave la cristallisation de l'acide citrique, il faut avoir soin d'employer un petit excès d'acide sulfurique, qui la favorise au contraire. Après avoir séparé le sulfate de chaux de la liqueur, on évapore celle-ci à petit feu, d'abord dans des vases en plomb à feu nu, et vers la fin de l'opération au bain-marie. Les cristaux qu'on obtient ainsi sont purifiés au moyen du charbon et par des cristallisations réitérées.

L'acide citrique cristallise en prismes rhombes, terminés par quatre faces, réguliers, incolores, transparents et possédant une saveur agréable, fort acide. Il se dissout facilement dans un même poids d'eau, en formant un sirop épais.

Une dissolution concentrée et saturée à froid dépose, par l'évaporation spontanée, des cristaux réguliers, composés de $\overline{C}i + 5\,aq$, et perdant à 100° 9,14 pour cent, = 2 atomes d'eau.

Une solution saturée a 100° dépose, par le refroidissement, des cristaux de la formule $\overline{C}i + 4\,aq$, qui, à 100°, ne perdent rien de leur poids et conservent leur transparence.

Une solution d'acide citrique étendue d'eau et abandonnée à elle-même se décompose peu à peu en produisant des moisissures; quand on la laisse en digestion pendant plusieurs semaines avec de l'alcool, elle se transforme en acide acétique (BERGMANN).

Les cristaux de l'acide (*D*), à 5 atomes d'eau, entrent en fusion par la chaleur en dégageant de l'eau. Ceux de l'acide (*C*), à 4 atomes d'eau, fondent à 130° sans rien perdre de leur poids; passé 150°, les cristaux de l'un et de l'autre acide se décomposent. Si l'on interrompt la fusion au moment où, avec les vapeurs aqueuses, commencent à se dégager encore d'autres produits volatils, on obtient pour résidu une masse transparente, légèrement jaunâtre, qui attire l'humidité de l'air; l'acide citrique s'est alors transformé en partie en acide aconitique. A une température plus élevée, il se décompose entièrement, en donnant naissance à de l'oxide de carbone, de l'acide carbonique, de l'acétone, de l'acide acétique et deux acides pyrogénés. Lorsqu'on le distille brusquement, on n'obtient qu'une trace de charbon comme résidu; par une distillation lente, au contraire, il reste une masse poisseuse, transparente, brun rouge, de l'aspect de l'aloès, et laissant enfin un charbon volumineux.

Quand on mélange 1 partie d'acide citrique cristallisé avec 4 parties d'acide sulfurique concentré, et qu'on chauffe doucement, il se dégage une quantité considérable d'oxide de carbone; si l'on ajoute plus tard au mélange de l'eau et qu'on distille, on obtient de l'acide acétique. 1 atome d'acide citrique séché à 100° contient les éléments de 2 atomes d'oxide de carbone, de 2 atomes d'acide carbonique et de 2 atomes d'acide acétique hydraté.

$$
\begin{array}{lllll}
 & C_2 & O_4 & = & 2 \text{ at. acide carbonique.} \\
 & C_2 & O_2 & = & 2 \text{ at. oxide de carbone.} \\
 & C_8 \; H_{12} & O_6 & = & 2 \text{ at. acide acétique.} \\
 & \;\; H_4 & O_2 & = & 2 \text{ at. d'eau.} \\
\hline
\text{1 at. acide citrique} & C_{12} \; H_{16} & O_{14} & = & C_{12}\,H_{10}\,O_{11},\ 3\,H_2O
\end{array}
$$

Si l'on fait fondre l'acide citrique avec un excès de potasse caustique, il se décompose en acide oxalique et acide acétique. 1 atome d'acide citrique contient en effet les éléments de 2 atomes d'acide acétique, de 2 atomes d'acide oxalique et de 2 atomes d'eau :

$$
\begin{array}{lll}
C_8 \; H_{12} \; O_6 & = & 2 \text{ at. acide acétique.} \\
C_4 \quad\;\; O_6 & = & 2 \text{ at. acide oxalique.} \\
\quad H_4 \; O_2 & = & 2 \text{ at. d'eau.}
\end{array}
$$

1 at. acide citrique $C_{12}\, H_{16}\, O_{14} = C_{12}\, H_{10}\, O_{11}, 3\, H_{20}\, O$

L'acide citrique en dissolution réduit le chlorure d'or, sans dégagement de gaz ; chauffé avec du peroxide de manganèse, il occasionne une effervescence d'acide carbonique et d'acide acétique. Traité à chaud avec du deutoxide de mercure, il donne lieu à une vive effervescence et à la production d'une masse blanche, solide, qui, d'après VAUQUELIN, contient de l'acide acétique.

Quand l'acide citrique est pur, il se dissout sans résidu dans l'alcool et ne donne pas de précipité avec l'eau de chaux. En ajoutant à de l'eau de chaux quelques gouttes d'acide citrique, on obtient une liqueur claire, qui se trouble par l'échauffement et dépose une poudre blanche, soluble dans les acides sans effervescence. C'est le moyen ordinairement employé pour le distinguer de l'acide tartrique.

Citrates.

L'acide citrique est un acide tribasique ; il forme avec les bases des sels neutres et des sels basiques. Les sels neutres à 3 atomes de base s'expriment par la formule suivante :

$$\overline{C}i, 3\, MO + aq.$$

Leur composition est donc analogue à celle de l'acide (*C*), à 4 atomes d'eau, l'eau d'hydrate s'y trouvant remplacée par son équivalent d'oxide métallique ; ils renferment en outre un équivalent d'eau de cristallisation, qu'ils abandonnent à la température ordinaire, comme le sel d'argent, ou à une température élevée. En cet état, ils présentent alors la composition de l'acide (*B*), à 3 atomes d'eau :

$$\overline{C}i, 3\, MO.$$

Dans les citrates basiques, l'eau de cristallisation des sels précédents est remplacée par 1 équivalent d'oxide métallique :

$$\overline{C}i, 3\, MO + MO.$$

Quelquefois, outre cet équivalent d'oxide métallique en plus, ils contiennent encore 1 atome d'eau de cristallisation, de sorte que leur composition se rapproche alors de celle de l'acide (*D*), à 5 atomes d'eau :

$$\bar{C}i,\ 3\ MO + \left.\begin{matrix} M\ O \\ H_2\ O \end{matrix}\right\}$$

Parmi les citrates à 2 atomes de base fixe, on n'a examiné que le sel de plomb, dans lequel 2 atomes d'eau d'hydrate seulement de l'acide (*D*) se trouvent remplacés par de l'oxide de plomb.

Sous l'influence de la chaleur, les citrates se boursouflent et noircissent en dégageant une liqueur acide.

Lorsqu'on décompose un citrate sec de la composition $\bar{C}i +$ 3 M O, par une dissolution alcoolique d'acide chlorhydrique, de manière à ne présenter à l'acide citrique, mis en liberté, que 3 atomes d'eau, formés aux dépens de l'oxigène de l'oxide métallique et de l'hydrogène de l'acide chlorhydrique, on obtient un mélange d'hydrate d'acide aconitique et d'acide citrique (*C*) à 4 atomes d'eau (Berzélius). En effet :

3 at. d'hydrate d'acide aconitique. $C_{12}\,H_{12}\,H_{12} = 3\,(C_4\ H_2\ O_3,\ \ H_2\ O)$

2 at. d'hydrate d'acide citrique. $C_{24}\,H_{36}\,O_{30} = 2\,(C_{12}\,H_{10}\,O_{11},\,3\,H_2\ O + aq)$.

$C_{36}\,H_{48}\,O_{42} = 3\,(C_{12}\,H_{10}\,O_{11},\,3\,H_2\ O)$.

Cette décomposition est la même que celle que cet acide éprouve à une température élevée, en perdant de l'eau.

Citrate d'ammoniaque. — C'est un sel très soluble, que l'on peut obtenir cristallisé ; il n'a pas encore été examiné.

Citrate d'oxide d'éthyle. — Formule : $\bar{C}i$, 3 Ae O (Dumas). Cet éther a été préparé le premier par Thenard. Voici le procédé dont se sert Malaguti : on fait un mélange de 90 parties d'acide citrique cristallisé, 110 parties d'alcool d'une densité de 0,814 et 50 parties d'acide sulfurique concentré, et l'on chauffe le tout dans une cornue, jusqu'à ce qu'il se dégage de l'oxide d'éthyle. A cette époque, on ajoute de l'eau au résidu, et

le citrate d'oxide d'éthyle se sépare alors sous la forme d'un corps oléagineux. On purifie celui-ci de l'acide qui y adhère, en le lavant avec de l'eau; en le dissolvant dans l'alcool et le traitant par du charbon animal, on parvient à le décolorer parfaitement. La solution alcoolique l'abandonne, par l'évaporation, à l'état de pureté. Ainsi obtenu, ce corps constitue un liquide oléagineux, d'une odeur faible rappelant celle de l'huile d'olives, et d'une saveur amère, désagréable. Son poids spécifique est de 1,142. Il se colore à 270°, entre en ébullition à 283° et se décompose alors en plus grande partie. Dans ce dernier cas, on recueille, outre une certaine quantité de citrate d'oxide d'éthyle non altéré, un corps brun oléagineux (acide itaconique), de l'alcool et des gaz combustibles, tandis qu'il reste un résidu de charbon.

La potasse et la soude caustique le transforment en alcool et citrate à base d'alcali; le chlore et le brôme ne l'altèrent pas sensiblement. L'iode parait se combiner avec lui. L'acide sulfurique concentré, l'acide nitrique et l'acide hydrochlorique le dissolvent à froid; l'eau en reprécipite le citrate d'oxide d'éthyle sans altération; si l'on vient à chauffer ce mélange, il y a décomposition.

On ne connait pas de citrate d'oxide d'éthyle, contenant seulement 1 ou 2 équivalents d'oxide d'éthyle, d'après la formule $\bar{Ci}$, 2 Ae O, H_2 O, ou $\bar{Ci}$, AeO, 2 H_2 O.

Citrate d'oxide de méthyle. — Ce sel n'a pas encore été obtenu.

Citrate d'oxide de glycéryle. — Il est inconnu.

Citrate de potasse. — Formules : $\bar{Ci}$, 3 KO; $\bar{Ci}$, 2 K O, H_2 O; $\bar{Ci}$, K O, 2 H_2 O. Ces sels n'ont pas encore été étudiés; on sait seulement qu'ils sont très solubles dans l'eau et qu'ils cristallisent difficilement.

Citrate de soude. — *A*) Formule du sel à 3 atomes de base fixe : $\bar{Ci}$, 3 N*a* O + 11 *aq*. (BERZÉLIUS). Il cristallise, par l'évaporation spontanée à l'air, en gros cristaux, réguliers, insolubles dans l'alcool, inaltérables à l'air, et contenant 11 atomes d'eau de cristallisation, qui renferment autant d'atomes d'oxigène qu'un atome d'acide citrique. A 100°, il perd 17 $^1/_2$ pour cent = 7 atomes d'eau, en se transformant en $\bar{Ci}$, 3 N*a* O + 4 *aq*. A 190° ou 200°, les 4 derniers atomes d'eau se dégagent; ordinairement

une petite quantité de sel se convertit alors en aconitate de soude. A 230°, le citrate de soude jaunit.

B) Formule du sel à 2 atomes de base fixe : $\overline{Ci}$, 2 *Na* O, H_2 O. — Ce composé s'obtient par l'évaporation spontanée d'une dissolution du sel précédent, à laquelle on a ajouté moitié autant d'acide citrique qu'elle en contient déjà. Le liquide se prend alors en un amas d'aiguilles prismatiques, douées d'une saveur aigrelette fort agréable.

C) Formule du sel à 1 atome de base fixe : $\overline{Ci}$, *Na* O, 2 H_2 O. — En évaporant une dissolution du sel à 3 atomes de base fixe, à laquelle on a ajouté autant d'acide citrique qu'elle renferme déjà, on obtient une masse gommeuse, non cristalline, qui prend un aspect cristallin sous l'influence de la chaleur. Ce sel ne s'altère pas à l'air ; il se dissout dans l'alcool en petite quantité ; une solution alcoolique, saturée à chaud, le dépose, par le refroidissement, en grains cristallins.

Citrate de baryte. — Formule : $\overline{Ci}$, 3 *Ba* O + 7 *aq*. (Berzelius).—Lorsqu'on verse goutte à goutte une solution de citrate de soude dans une solution de chlorure de barium, il s'y dépose une poudre blanche qui présente la composition indiquée. A 150°, ce sel perd 6 atomes d'eau, et il reste du citrate de baryte à 1 atome d'eau de cristallisation, = $\overline{Ci}$, 3 *Ba* O + *aq*. Le dernier atome d'eau s'en dégage entièrement à une température de 190°.

Si l'on ajoute à un mélange bouillant de chlorure de barium et d'acide citrique libre une solution également bouillante de citrate de soude, tant que le précipité qui se forme se redissout, et que l'on laisse refroidir le liquide, il s'y dépose une poudre cristalline, dont la composition s'exprime par

$$2\ \overline{Ci},\ \left.\begin{matrix}5\ Ba\ O\\ H_2\ O\end{matrix}\right\} + 7\ aq.$$

et qu'il faut considérer comme une combinaison double de 1 atome de citrate de baryte cristallisé à 3 atomes de base fixe, avec 1 atome de citrate de baryte à 2 atomes de base fixe :

$$\overline{Ci},\ \left.\begin{matrix}2\ Ba\ O\\ H_2\ O\end{matrix}\right\} + \overline{Ci},\ 3\ Ba\ O,\ 7\ aq.$$

La même combinaison se produit lorsqu'on évapore une solution bouillante d'acétate de baryte sursaturée d'acide citrique.

Citrate de chaux. — Formule : $\overline{Ci}$, 3 Ca O + 4 *aq.* (Berzélius). — Ce sel se forme, lorsqu'on mélange une dissolution de chlorure de calcium avec une dissolution de citrate de soude. Le précipité est blanc ; il perd 3 atomes d'eau à 100° et le dernier atome à une température plus élevée. Le précipité, que l'on obtient en chauffant de l'acide citrique avec un excès d'eau de chaux, est un sel basique et présente la composition :

$\overline{Ci}, 3\,Ca\,O + \left.\begin{matrix} Ca\,O \\ aq. \end{matrix}\right\}$ A 100° il perd 1 atome d'eau et devient alors $\overline{Ci}, 3\,Ca\,O + Ca\,O$.

Le sel neutre et le sel basique se dissolvent dans un excès d'acide citrique ; la dissolution saturée à chaud dépose, par le refroidissement, des feuillets cristallins, qui perdent de l'acide par les lavages et laissent du sel basique insoluble.

Le composé que l'on obtient en saturant du jus de citron par du carbonate de chaux est un mélange impur de sel neutre et de sel basique ; en France et en Sicile, on en fait usage pour la préparation de l'acide citrique. A cet effet, on abandonne à lui-même le jus des citrons pourris ; par là il entre en fermentation et devient bientôt parfaitement clair. On le sépare alors par filtration des matières solides et visqueuses, et on le décompose, à l'aide de chaleur, d'abord par de la craie, et ensuite par de l'eau de chaux. Le précipité que l'on obtient ainsi est traité par l'eau chaude, tant que celle-ci se colore. Si l'on n'a pas soin de le laver convenablement, et qu'on le décompose encore impur par l'acide sulfurique, le produit est coloré et cristallise difficilement.

Tillay a préparé avec avantage le citrate de chaux au moyen du jus de groseilles. On laisse fermenter ce dernier et, après en avoir séparé par distillation l'alcool produit, on traite le résidu comme le jus de citron. 100 parties de groseilles fournissent 10 parties d'alcool de 20° B. et 1 partie d'acide citrique.

Citrate de magnésie, d'alumine et de protoxide de manganèse. — La magnésie, l'alumine et le protoxide de manganèse

forment avec l'acide citrique un sel neutre insoluble et un sel soluble, qui réagit acide.

Citrate de protoxide de fer. — Il est cristallisable, peu soluble, et n'est pas précipité par la potasse caustique; il se dissout dans le citrate de soude.

Citrate de peroxide de fer. — Il se dissout avec une couleur brune.

Citrate de zinc. — C'est un sel peu soluble.

Citrate de plomb. — *A*) Formule du sel à 3 atomes de base fixe : $\overline{Ci}$, 3 *Pb* O + *aq*. Il se forme, lorsqu'on mélange une dissolution de citrate de soude avec un excès d'acétate de plomb et qu'on lave le précipité avec de l'alcool. On obtient ainsi une poudre blanche, qui, lavée avec de l'eau, se décompose en sel soluble, à 2 atomes de base fixe, et en sel surbasique, insoluble. Il est soluble dans l'ammoniaque.

B) Formule du sel à 2 atomes de base fixe : $\overline{Ci}$, 2 *Pb* O, H_2 O + 2 *aq*. Lorsqu'on verse une solution bouillante d'acétate de plomb dans une solution également bouillante d'acide citrique, le précipité qui se produit d'abord se redissout peu à peu; par le refroidissement du mélange le sel en question se dépose. Il renferme 2 atomes d'eau de cristallisation, qu'il retient encore à 110°. Il se décompose par les lavages. Si l'on verse au contraire une dissolution d'acide citrique dans une dissolution d'acétate de plomb, il se forme un sel surbasique.

C) Formule du sel surbasique : $\overline{Ci}$, 3 *Pb* O + 3 *Pb* O. En laissant en digestion un des sels précédents avec un excès d'acétate de plomb basique, on obtient ce citrate, sous la forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau.

Lorsqu'on ajoute au sel (a), à 3 atomes de base fixe, moins d'ammoniaque qu'il n'en faut pour le dissoudre, il reste une combinaison qui pour 1 atome d'acide renferme 4 atomes d'oxide de plomb.

$$\overline{Ci}, 3\,Pb\,O + \left.\begin{matrix} Pb\,O \\ aq. \end{matrix}\right\}$$

Citrate de cuivre surbasique. — Formule : $\overline{Ci}$, 3 *Cu* O + *Cu* O. — Une solution d'acétate de cuivre, à laquelle on a

ajouté de l'acide citrique, se trouble par l'ébullition en déposant une poudre verte cristalline, qui, chauffée, perd de l'eau et devient bleu clair.

Citrate d'argent. — Formule : $\bar{C}i$, 3 $AgO + aq$. — En précipitant un sel d'argent soluble par un citrate, on obtient un précipité blanc, pulvérulent, d'un grand éclat, qui lavé au-dessous de 16° et séché, retient 1 atome d'eau, qu'il perd déjà entre 20° et 25°. Mis en contact avec un corps incandescent, ce sel brûle avec une faible explosion, en laissant de l'argent métallique mélangé de charbon.

Citrate d'antimoine et de potasse. — Formule : $\bar{C}i$, Sb_2O_3 + $\bar{C}i$, $3KO + 5\,aq$. (THAULOW).—Il cristallise en prismes, d'un blanc éclatant, durs et très friables, qui perdent leur eau de cristallisation à 100°.

Produits de l'action de la chaleur sur l'acide citrique.

Lorsqu'on chauffe l'acide citrique cristallisé au-dessus de son point de fusion, il entre en vive ébullition, en perdant de l'eau pendant un certain temps, et sans dégager de produits empyreumatiques. Si l'on interrompt l'opération au moment où l'on voit apparaître dans le col de la cornue des vapeurs blanches, accompagnées de gaz inflammables, et qu'on dissolve dans l'eau la matière restée dans la cornue, on en retire, par l'évaporation spontanée à l'air, des cristaux d'acide citrique ordinaire. La dissolution ne laisse qu'une quantité insignifiante d'une eau-mère acide, difficile à obtenir cristallisée, et qui est d'autant plus grande que l'on a dépassé davantage le point où l'acide citrique commence à se décomposer.

Quand, au lieu de l'arrêter, on pousse la distillation plus loin, on voit bientôt cesser le dégagement de gaz inflammables ; des stries huileuses se condensent alors dans le col de la cornue et se rassemblent dans le récipient, sous la forme d'un liquide à peine jaunâtre, très acide et plus pesant que l'eau. Elles sont accompagnées d'un gaz non inflammable, qui n'est autre chose que de l'acide carbonique, car il se dissout, à peu de chose près, dans la potasse caustique.

Ces phénomènes se rattachent à deux époques de décomposition différentes, dont l'une se termine avec le dégagement de l'eau et des vapeurs inflammables, et dont l'autre commence avec le dégagement de l'acide carbonique.

Le résidu dans la cornue, à la fin de la première époque de la distillation, ne renferme plus d'acide citrique, mais un nouvel acide produit par sa décomposition; ce résidu est jaune et se dissout entièrement dans l'éther, propriété que ne possède point l'acide citrique. Il n'est pas volatil, et présente la composition et tous les caractères de l'acide qu'on a découvert dans l'*aconitum napellus* et dans l'*equisetum fluviatile*. Nous le désignerons par conséquent sous le nom d'*acide aconitique*, dont la composition s'exprime par $C_4\ H_4\ O_4\ (=C_4\ H_2\ O_3 + aq)$. Les produits gazeux et inflammables, qui se développent durant la transformation de l'acide citrique en acide aconitique, consistent en un mélange d'acide carbonique, d'oxide de carbone et d'acétone; une partie de ce dernier se condense dans le récipient.

Par l'action d'une température élevée, 1 atome d'acide citrique cristallisé perd d'abord les 5 atomes d'eau qu'il renferme, et ensuite il se décompose lui-même en 1 atome d'acide aconitique, 4 atome d'oxide de carbone, 1 atome d'acétone et 1 atome d'acide carbonique, comme le font voir les formules suivantes :

5 at. d'eau		$5\ H_2\ O$
1 at. d'acide aconitique	$C_4\ H_4\ O_4$	
4 at. d'oxide de carbone	$C_4\ \ O_4$	
1 at. d'acétone	$C_3\ H_6\ O$	
1 at. d'acide carbonique	$C\ \ O_2$	
1 at. d'acide citrique cristallisé	$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$,	$5\ H_2\ O$

C'est donc de l'acide aconitique, et non pas de l'acide citrique, comme on le croyait jusqu'ici, que dérivent les produits acides, qui se condensent dans le récipient à la seconde époque de la distillation de l'acide citrique.

Lassaigne a le premier observé ces produits; Baup a fait voir qu'ils consistent en deux acides très différents dans leurs propriétés, dont l'un fut désigné par lui sous le nom d'*acide ci-*

tricique, et l'autre sous celui d'*acide citribique*. Comme ce sont là décidément des produits de la décomposition de l'acide aconitique, nous appellerons l'un *acide itaconique* et l'autre *acide citraconique*.

L'acide aconitique à l'état pur ou tel qu'il reste dans la cornue, à l'époque où les gaz dégagés ne sont plus inflammables, entre en ébullition lorsqu'on l'expose à une température de 180 à 200°, et fournit alors un mélange de ces deux acides. Ces derniers se condensent sous la forme d'un liquide lourd, fort caustique et acide, qui, si le récipient est bien sec, s'y prend, par le refroidissement, en masse cristalline.

Pendant la distillation, le résidu se colore de plus en plus ; il noircit enfin et donne une huile empyreumatique noire qui distille, en laissant un charbon volumineux très léger.

La partie solide et cristallisée du produit de la distillation consiste en acide itaconique ; la portion liquide qui entoure les cristaux est de l'acide citraconique.

On peut aisément obtenir à l'état de pureté l'acide itaconique en dissolvant le produit brut dans l'eau ou l'alcool bouillant. L'acide itaconique étant peu soluble dans l'eau, se dépose alors, par le refroidissement ou par l'évaporation spontanée, en cristaux assez réguliers ou en croûtes cristallines, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

L'acide itaconique, quoique obtenu par voie de distillation, n'est pas volatil. Lorsqu'on chauffe les cristaux au-dessous de leur point de fusion, ils se décomposent entièrement en eau et en un liquide huileux, clair et limpide, plus pesant que l'eau, et qui n'est autre chose que l'acide citraconique anhydre.

Si l'on soumet donc tous les produits de l'acide citrique, tant acides que liquides, à une nouvelle distillation, tout l'acide itaconique se transforme lui-même en acide citraconique. Dans cette seconde distillation, il passe d'abord de l'eau, puis un mélange d'eau et d'acide, et enfin de l'acide citraconique anhydre très pur.

La formule de ces deux acides à l'état d'hydrate est $C_5 H_4 O_3 + aq$; ils possèdent l'un et l'autre la même capacité de saturation, mais leurs sels présentent de grandes différences.

Trois atomes d'acide aconitique $3\,(C_4\,H_4\,O_4) = C_{12}\,H_{12}\,O_{12}$ renferment les éléments de 2 atomes d'acide itaconique et de 2 atomes d'acide carbonique $2\,(C_5\,H_4\,O_3,\,aq) + C_2\,O_4$. L'acide itaconique, au moment où il prend naissance, se transforme en partie en eau et acide citraconique anhydre. Si la distillation de l'acide aconitique se fait très lentement, à une température ne dépassant guère 175°, on n'obtient que l'acide citraconique, et seulement des traces d'acide itaconique. Si l'on distille au contraire très rapidement à un feu aussi vif que le supporte la cornue, l'acide itaconique domine alors dans le produit.

Ces observations sont tirées d'un travail très remarquable de Crasso. Elles expliquent la dissemblance des faits observés par Robiquet et par Baup dans la distillation de l'acide citrique.

C'est Boullay qui a observé la production de l'*acétone* dans les produits de décomposition de l'acide citrique. Robiquet a étudié plus particulièrement les autres produits gazeux et liquides.

Acide aconitique.

Synonyme : *acide équisétique* (Regnault), *acide citridique* (Baup).

Formule : $C_4\,H_2\,O_3,\,H_2\,O$. Symbole $= \bar{A}t$.

Cet acide a été découvert par Peschier dans l'aconitum napellus : c'est à L.-A. Buchner jeune que nous devons son analyse et la description de ses sels. Il paraît être identique avec l'acide que Braconnot a découvert dans l'equisetum fluviatile, limosum, etc., et que Regnault a soumis à une étude particulière.

D'après Dahlstroem et Berzélius, il se forme lorsqu'on chauffe doucement l'acide citrique, jusqu'à apparition de matières empyreumatiques. Il se produit en outre quand on décompose des citrates anhydres par une dissolution alcoolique d'acide hydrochlorique.

Si, dans la distillation de l'acide citrique, on arrête l'opération au moment où les gaz qui se dégagent ne se laissent plus enflammer, qu'on dissolve le résidu dans 5 parties d'alcool bouillant et qu'on sature enfin cette solution par de l'acide hydrochlorique

sec, on en retire, par l'addition d'une portion d'eau suffisante, une grande quantité d'*éther aconitique*; l'acide citrique, n'étant pas éthérifié par ce procédé, reste dans la liqueur. De l'éther aconitique on peut aisément extraire l'acide aconitique, en le décomposant par de la potasse caustique, précipitant l'aconitate alcalin par un sel de plomb, et décomposant enfin l'aconitate de plomb par l'acide sulfhydrique.

Pour le préparer, d'après Buchner, on décompose l'aconitate de plomb, obtenu avec l'extrait aqueux de l'aconitum napellus, et délayé dans 28 fois son poids d'eau, par de l'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce qu'on remarque dans le mélange un excès de ce dernier. On sépare par filtration le sulfure de plomb, et on évapore le liquide à une douce chaleur, jusqu'à consistance sirupeuse, de sorte qu'au bout de quelque temps il se prend en une masse cristalline. On purifie celle-ci en la redissolvant dans l'éther et abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée.

On procède de la même manière avec le sel de plomb, préparé au moyen de l'extrait d'equisetum fluviatile ou limosum.

Le traitement de l'acide brut par l'éther a pour but d'en séparer l'aconitate de chaux et celui de magnésie, qui pourraient s'y trouver mélangés.

L'acide, retiré de l'aconitum napellus, constitue une masse blanche, mamelonnée, qui s'effleurit aisément par l'évaporation, en grimpant le long des vases. On ne parvient pas à l'obtenir cristallisé sous forme régulière, mais toujours en très petits cristaux confus. Il est inaltérable à l'air, sans odeur, très soluble dans l'eau, et d'une saveur légèrement astringente. Il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther; par l'évaporation de ces dissolutions, il cristallise en croûtes compactes ou en végétations déliées. Il brunit à 130°, entre en fusion à 140° et bout à 160°. L'acide en fusion possède une couleur brun-rouge; lorsqu'on le maintient longtemps dans cet état, il se sublime en gouttelettes oléagineuses, qui deviennent cristallines en se solidifiant, tandis qu'il reste une masse brune, poisseuse, d'une saveur fort amère, non cristallisable et déliquescente. Si on le distille brusquement dans une cornue, il passe un liquide jaune clair, d'une saveur acide, accompagné de gouttelettes brunes, oléagineuses, qui

ont une saveur âcre et une odeur empyreumatique; le produit distillé donne par l'évaporation des prismes raccourcis, d'une saveur acide, qui produisent avec l'oxide de plomb un sel peu soluble dans l'eau, toutefois plus soluble dans ce véhicule que l'aconitate de plomb (Buchner). L'acide aconitique, obtenu par l'acide citrique, fournit, par la distillation sèche, de l'acide itaconique et de l'acide citraconique (Crasso).

L'acide que Regnault a préparé avec l'equisetum fluviatile présente les propriétés que nous venons de décrire, avec la différence cependant qu'il se volatilise sans altération lorsqu'on ne pousse pas trop loin la chaleur; à une température plus élevée, il paraît également se décomposer. Regnault considère cet acide comme étant identique avec l'acide maléique, qui présente en effet la même composition; mais comme l'acide maléique se convertit par la fusion en acide fumarique, et que cette transformation n'a pas été reconnue pour l'acide équisétique, cette identité manque encore de preuves positives.

L'acide aconitique obtenu par la fusion de l'acide citrique, et auquel Baup avait donné le nom d'acide *citridique*, cristallise, d'après lui, en paillettes très petites ou en feuillets quadrangulaires, qui se trouvent ordinairement conjoints par leurs angles opposés de manière à former des lamelles dentelées. Il se dissout dans 3 parties d'eau à 15° et dans 2 parties d'alcool de 88 centièmes.

Aconitates.

Ces sels ont été plus spécialement étudiés par Buchner jeune. Ceux à base d'alcali sont solubles dans l'eau; tous les autres sont peu ou point solubles.

Lorsqu'on ajoute un aconitate soluble à un sel de chaux, de baryte, de magnésie ou de zinc, on n'obtient pas de précipité; par le repos ou par l'évaporation d'un mélange d'un sel de chaux avec un aconitate soluble, il se forme des prismes raccourcis d'un grand éclat, insolubles dans l'eau et très solubles dans les acides minéraux.

Par la chaleur, ils se décomposent en noircissant; le sel d'argent laisse un résidu de charbon et d'argent, et dégage de l'acide

carbonique pur et une petite quantité d'une substance cristalline acide.

Si l'on sature de l'acide citrique fondu par du carbonate de soude, on obtient, après avoir séparé le citrate de soude, une eau-mère renfermant de l'aconitate de soude non cristallisable; si l'on traite la masse desséchée par l'alcool de 0,833, celui-ci dissout l'aconitate en laissant le citrate de soude.

Suivant BAUP, l'acide aconitique, préparé au moyen de l'acide citrique, forme avec la potasse et la soude des sels acides, cristallisables. Avec l'ammoniaque, il produit un sel acide, grenu, soluble dans 6 parties d'eau à 15°. L'acétate de plomb et le nitrate de protoxide de mercure sont précipités en blanc par cet acide; le perchlorure de fer donne des flocons gélatineux, de couleur de cannelle. Le sel d'argent brûle avec déflagration.

D'après BUCHNER, les *sels neutres à base d'ammoniaque, de potasse et de soude*, cristallisent difficilement et sont très solubles dans l'eau. Le *biaconitate d'ammoniaque* s'obtient facilement à l'état de prismes très petits, groupés ensemble sous forme de mamelons. *L'aconitate de peroxide de fer* constitue un précipité brun insoluble, semblable au succinate de la même base *.

Aconitate d'oxide d'éthyle (éther aconitique). — Formule : $\overline{At}$ $Ae\,O$ (CRASSO). — On obtient cette combinaison, en saturant une dissolution alcoolique d'acide aconitique par du gaz chlorhydrique, et ajoutant de l'eau au liquide saturé. L'éther aconitique se précipite alors sous la forme d'un liquide pesant, qu'on purifie de l'acide adhérent par des lavages réitérés. La combinaison pure est limpide, incolore, d'une odeur aromatique et d'une saveur extrêmement amère; sa densité est de 1,074 à 14°; son point d'ébullition à 236°. On ne peut la chauffer au-dessus de son point d'ébullition, sans qu'elle se décompose, en se colorant peu à peu, et en laissant enfin un résidu noir.

Aconitate de baryte. — Formule : $\overline{At}$, $Ba\,O$. — Lorsqu'on mé-

* Les aconitates, dont nous empruntons la description au mémoire de BUCHNER, se rapportent à l'acide extrait d'aconitum napellus ; ceux qui ont été préparés par REGNAULT furent obtenus au moyen de l'acide retiré d'equisetum; enfin ceux de CRASSO se rapportent à l'acide produit par la décomposition de l'acide citrique

lange l'acide extrait d'aconitum napellus avec un excès d'eau de baryte, le liquide se trouble d'abord légèrement, et, au bout de quelque temps, il se prend en une masse gélatineuse, qui se redissout facilement dans l'acide libre. Cette bouillie ne devient pas cristalline, ni par un séjour prolongé dans le liquide, ni par la dessiccation (BUCHNER, CRASSO).

L'acide qu'on retire d'equisetum fluviatile se comporte avec l'eau de baryte d'une manière semblable; seulement la gelée, qui se produit dans ce cas, se transforme, après qu'on l'a exprimée et séchée, en lamelles brillantes (REGNAULT); 100 parties d'eau de 20° en dissolvent 11,17 parties. Ce sel, séché sur de l'acide sulfurique, présente d'après REGNAULT la formule $\overline{At}$, *Ba* O, *aq*. Le calcul donne 6,665 parties d'eau; l'expérience en a fourni 7,297. D'après BUCHNER, 100 parties de sel ont perdu 13,75 parties d'eau = 2 atomes.

Aconitate de chaux. — Ce sel se trouve tout formé dans le suc d'aconitum napellus, et se sépare par l'évaporation de celui-ci sous la forme d'un dépôt grenu d'un blanc sale. Souvent il s'y rencontre en si grande quantité, qu'il égale en poids la partie de l'extrait de la plante soluble dans l'eau. On l'obtient comme résidu après avoir traité ce dernier par l'eau. On en fait usage pour la préparation de l'aconitate de plomb.

Aconitate de magnésie. — Ce sel se trouve en quantité abondante dans le suc d'equisetum fluviatile.

Aconitate de plomb. — Formule : $\overline{At}$, P*b* O, *aq*. (BUCHNER). L'acétate de plomb neutre occasionne dans l'acide aconitique aqueux ou dans la solution d'un aconitate un précipité blanc éclatant, sans aucune apparence cristalline. Ce dernier est peu soluble dans l'eau bouillante ; une solution saturée à 100° ne dépose pas de cristaux par le refroidissement. Le sel desséché perd à 140° 5,29 pour cent = 1 atome d'eau. On l'obtient au moyen de l'aconitate de chaux brut, en dissolvant celui-ci dans l'acide nitrique étendu et le précipitant par l'acétate de plomb. Si on emploie, pour le préparer, le suc d'equisetum fluviatile, le produit est très impur et se trouve souillé de phosphates et de sels magnésiens ; pour éloigner ceux-ci REGNAULT sature le suc par un petit excès de carbonate de soude, et ensuite par de l'acétate de baryte, qui

précipite du sulfate et du phosphate de baryte. Lorsqu'après avoir séparé par filtration ce précipité, on y ajoute de l'acétate de plomb, celui-ci occasionne à son tour un précipité abondant légèrement jaunâtre, qui n'est autre chose que de l'aconitate de plomb. On décompose ensuite ce dernier par un courant d'hydrogène sulfuré, et on traite par du charbon animal l'acide mis en liberté. Saturé par du carbonate de chaux, celui-ci donne de l'aconitate de chaux, qui, décomposé par du carbonate d'ammoniaque, se transforme en aconitate d'ammoniaque, lequel enfin fournit l'aconitate de plomb à l'état de parfaite blancheur, lorsqu'on le précipite par l'acétate de plomb. Le traitement de l'acide impur par la chaux a pour but d'en séparer l'acide phosphorique, qui se trouve dans le suc d'equisetum fluviatile, en combinaison avec des bases.

Aconitate de deutoxide de cuivre. — $\overline{A}t$, Cu O. — C'est un sel soluble, de couleur verte, dont la solution aqueuse donne, par l'ébullition, un dépôt de protoxide de cuivre (Buchner).

Aconitate de mercure. — Formule : $\overline{A}t$, Hg O. — Une solution de bichlorure de mercure n'est troublée par l'aconitate de soude qu'au bout de quelque temps. En traitant l'oxide rouge de mercure par de l'acide aconitique aqueux, on obtient un sel blanc peu soluble, qui, maintenu dans l'eau bouillante, prend enfin une teinte grise. Pour préparer le sel à base de protoxide de mercure, on mélange un protosel de mercure soluble avec de l'aconitate de soude ; c'est un précipité cristallin, de couleur blanche (Buchner).

Aconitate d'argent. — Formule : $\overline{A}t$, Ag O. — Le nitrate d'argent n'est point précipité par l'acide aconitique libre, mais les aconitates solubles y occasionnent un précipité blanc, pulvérulent, qui ne se transforme pas en lamelles cristallines, comme le maléate d'argent. Chauffé à l'état sec, ce sel se décompose avec une légère explosion, en dégageant des vapeurs brunes ; le résidu renferme une combinaison d'argent et de charbon. Lorsqu'on le fait bouillir avec l'eau, il s'en sépare une poudre grise, sans occasionner d'effervescence ; le sel d'argent qui reste alors paraît contenir un sel particulier (Buchner, Crasso).

Le sel d'argent qu'on obtient au moyen de l'equisetum fluvia-

tile constitue un précipité blanc, caillebotteux, qui ne perd pas de son poids à 100° et qui se décompose entre 148° et 150°, avec une légère explosion. Il reste alors un carbure d'argent (C_2 *Ag*) d'un gris foncé, et possédant l'éclat métallique; outre l'acide carbonique, il se dégage une matière acide, cristalline, qui occasionne un précipité dans les sels de plomb (REGNAULT).

Acide itaconique.

Synonymes : *acide pyrocitrique* (LASSAIGNE, DUMAS), *acide citricique* (BAUP).

Formule : C_5 H_4 O_3, H_2 O ; symbole : $= It + aq$. (BAUP, CRASSO).

Lorsqu'on distille l'acide citrique ou l'acide aconitique (CRASSO), il se condense dans le récipient deux liquides, dont le supérieur se mélange parfaitement avec l'eau, tandis que la couche inférieure, qui est oléagineuse, ne s'y combine que peu à peu, en se prenant en masse cristalline. On ajoute au mélange de l'eau bouillante en quantité suffisante pour dissoudre le liquide oléagineux et les cristaux formés, et l'on abanbonne la dissolution à l'air ; elle s'évapore alors en déposant au bout de quelques jours des cristaux durs et transparents. Dès qu'il ne s'en forme plus, on les sépare de l'eau-mère, pour les purifier par de nouvelles cristallisations, après les avoir dissous dans l'eau bouillante.

L'acide itaconique cristallise en tablettes rhombes, dont les arêtes présentent une troncature double, ou en octaèdres à base rhombe, dérivés du prisme rectangulaire à base rhombe; ces cristaux sont clivables dans le sens parallèle des arêtes latérales de l'octaèdre, et fournissent alors des lamelles douées d'un grand éclat. Il est sans odeur et possède une saveur acide très forte. Il se dissout dans 17 parties d'eau à 10°, dans 10 parties à 20°, et en plus grande proportion dans l'eau bouillante. Une partie d'acide exige pour se dissoudre 4 parties d'alcool de 88 centièmes. Il se dissout également dans l'éther. A 120°, les cristaux ne perdent rien de leur poids ; à 160°, ils entrent en fusion, en exhalant des vapeurs blanches, irritantes, et se volatilisent sans résidu quand on con-

tinue à chauffer. Si on les soumet à la distillation, ils se décomposent en eau et en acide citraconique anhydre.

Itaconates.

L'acide itaconique précipite les sels acides et les sels basiques à base d'oxide de plomb, et communique une teinte rougeâtre aux sels de fer. Les itaconates solubles occasionnent des précipités blancs dans les sels de peroxide de fer. On connaît des itaconates neutres et des itaconates acides.

Itaconate d'ammoniaque. — La solution du sel neutre perd de l'ammoniaque par l'évaporation et donne alors des cristaux de sel acide. Celui-ci, dont la composition se représente par $\bar{I}t$, Ad H_4 O, cristallise sous deux formes différentes, suivant l'eau de cristallisation qu'il renferme. Les cristaux, qui se forment à 200° dans une solution concentrée, contiennent 1 atome d'eau ($\bar{I}t$, Ad H_4 O, *aq.*) et constituent des tablettes ou des prismes transparents, inaltérables à l'air, et solubles dans $^1/_4$ partie d'eau à 12°,5. Ceux qui se produisent à la température ordinaire ou à des degrés plus bas, représentent des prismes allongés ou des aiguilles renfermant 3 atomes d'eau de cristallisation ($\bar{I}t$, Ad H_4 O, 3 *aq.*), dont deux se dégagent lorsque les cristaux se trouvent exposés à l'air (Baup).

Itaconate d'oxide d'éthyle. — Formule : $\bar{I}t$, Ae O = C_9 H_{11} O_4 (Malaguti, Crasso). — Pour le préparer, on dissout l'acide itaconique dans 4 parties d'alcool, et on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec, en maintenant le liquide en ébullition au bain-marie. Dès que la moitié de l'alcool est passée dans le récipient, on ajoute de l'eau au résidu, et il se sépare alors une grande quantité d'itaconate d'oxide d'éthyle, que l'on purifie par des lavages à l'eau. C'est un liquide incolore, transparent, d'une saveur amère, pénétrante et aromatique. Son poids spécifique est de 1, 040 à 18, 5°. Il se mélange en toutes proportions avec l'alcool et l'éther, et ne se dissout pas dans l'eau. Il ne brûle pas à la température ordinaire ; sa vapeur chauffée brûle avec une flamme blanche. Il n'est pas volatil ; quand on le chauffe jusqu'à 225°, il entre en ébullition en se décomposant et en élevant la température. Avec les solutions alcalines, il se comporte absolu-

ment comme les autres combinaisons de l'oxide d'éthyle. L'acide sulfurique concentré le noircit en déposant du charbon (MALAGUTI, CRASSO).

Itaconate de potasse et itaconate de soude. — Ce sont deux sels très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et ne cristallisant pas sous forme régulière. Le sel acide de potasse est composé suivant la formule 2 $\bar{I}t$, KO, H_2 O$+aq$ (CRASSO). Le sel acide à base de soude forme des cristaux fibreux, opaques et très solubles.

Itaconate de baryte. — Formule : $\bar{I}t$, Ba O, *aq* (CRASSO).— Le sel neutre s'obtient par l'évaporation sous forme de croûtes cristallines, et se dissout mieux que le sel de chaux. Le sel acide : 2 $\bar{I}t$, Ba O, 2 *aq*. (BAUP) cristallise en tablettes rhombes, inaltérables à l'air.

Itaconate de strontiane. — Formule : $\bar{I}t$, Sr O, *aq* (CRASSO). — L'acide itaconique produit avec la strontiane des combinaisons analogues aux sels de baryte.

Itaconate de chaux. — (*a*) Sel neutre : $\bar{I}t$, Ca O, *aq*. (BAUP); il cristallise en petits prismes, solubles dans 45 p. d'eau à 18° et insolubles dans l'alcool. (*b*) Sel acide : 2 $\bar{I}t$, Ca O, 3 *aq*. (BAUP); il constitue de petits cristaux feuilletés, inaltérables à l'air, solubles dans 13 à 14 p. d'eau à 12°.

Itaconate de magnésie. — Le sel neutre ne cristallise pas; le sel acide au contraire est très soluble et cristallise en lamelles brillantes.

Itaconate de plomb. — Formule : $\bar{I}t$, Pb O, *aq*. (BAUP). — C'est un précipité blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau.

Itaconate de protoxide de manganèse. — Ce sel est d'un rouge pâle et se dissout assez bien.

Itaconate de nickel. — Il est bleu clair, verdâtre, peu soluble.

Itaconate de cuivre. — Les cristaux de ce sel sont petits, réguliers, peu solubles et d'un vert bleuâtre.

Itaconate d'argent. — Formule : $\bar{I}t$, Ag O (BAUP, CRASSO). — C'est une poudre blanche cristalline et soluble.

Acide citraconique.

Synonyme : *acide citribique* (Baup).

Formule de l'acide huileux anhydre : $C_5 H_4 O_3 = \overline{C}t$ (Robiquet, Crasso).

Formule de l'acide cristallisé : $\overline{C}t + aq$ (Crasso).

La meilleure manière de préparer cet acide consiste à concentrer, à consistance de sirop, les eaux-mères provenant de la cristallisation de l'acide itaconique, et à les soumettre à une distillation ménagée. Il passe d'abord de l'eau, puis un mélange trouble et laiteux d'eau et d'acide anhydre; enfin, en dernier lieu, il distille de l'acide citraconique anhydre sous forme d'un liquide huileux et limpide. On le recueille dans un récipient bien sec.

L'acide citraconique anhydre possède ordinairement une couleur légèrement jaunâtre; il est très fluide, d'une faible odeur acide et empyreumatique, et d'une saveur extrêmement caustique; il distille sans décomposition à 212°, et se volatilise aisément aux températures supérieures à 90°. Sa densité à l'état liquide est de 1,247 à 14°. Mélangé avec de l'eau, il tombe d'abord au fond du vase, mais, par un contact prolongé, il s'y dissout entièrement. La chaleur favorise la dissolution.

Exposé à l'air humide, il attire l'eau avec avidité, et se prend peu à peu entièrement en une masse cristalline, composée d'aiguilles très bien définies. C'est l'*hydrate de l'acide citraconique*. Les cristaux fondent à 80°; cependant ils se volatilisent déjà au-dessous de cette température. Cet hydrate, maintenu en ébullition dans une cornue, se décompose en eau qui distille la première, et en acide anhydre liquide.

Citraconate d'ammoniaque. — L'acide citraconique anhydre absorbe le gaz ammoniac sec; il y a, dans ce cas, formation d'une masse diaphane, friable, déliquescente et très soluble dans l'alcool. Le produit renferme 1 équivalent de gaz ammoniac ($N_2 H_6$) pour 2 atomes d'acide $2 (C_5 H_4 O_3) = 2 \overline{C}t, Ad H_2$. Dissoute dans l'eau et abandonnée à l'évaporation spontanée, cette combinaison dépose des cristaux lamelleux de *citraconate d'oxide d'ammonium* $2 \overline{C}t, Ad H_4 O aq$ (Crasso).

Citraconate d'oxide d'éthyle $\overline{Ct}$, Ae O (CRASSO). — Ce sel possède absolument les mêmes propriétés et la même composition que l'itaconate à même base. En le décomposant par la potasse caustique, on en retire de l'alcool et de l'acide citraconique qui n'a subi aucune altération.

Les *citraconates neutres d'oxide d'ammonium*, de *potasse*, de *soude*, de *chaux*, sont très solubles et cristallisent difficilement. Toutes ces bases forment avec l'acide citraconique des sels acides qui peuvent être obtenus en cristaux réguliers.

La composition du *citraconate acide de chaux* s'exprime par la formule $2\,\overline{Ct}$, Ca O, H_{10} + 3 *aq.* (CRASSO). Ce sel prend à 120° 3 atomes (15,15 pour cent), à 100° seulement 1 atome d'eau.

Citraconate neutre de baryte. — Il s'obtient toujours anhydre et se présente en poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau froide et très soluble à chaud. Le sel acide de cette base est composé suivant la formule $2\,\overline{Ct}$, Ba O, H_2 O, *aq*; il ne perd pas de son poids à 100° (CRASSO).

Citraconate neutre de strontiane. — Il est très soluble et cristallise difficilement.

La composition du sel acide à base de strontiane est analogue à celle du sel de chaux acide : $2\,\overline{Ct}$, Sr O, H_2 O, 3 *aq.*

Citraconate de plomb. — L'acide citraconique forme trois combinaisons avec l'oxide de plomb. Quand on verse de l'acétate de plomb neutre dans une dissolution de citraconate d'ammoniac à la température ordinaire, on obtient un précipité gélatineux, renfermant 1 atome d'oxide, 1 atome d'oxide de plomb et 2 atomes d'eau $\overline{Ct}$, Pb O, 2 *aq*. Ce précipité, chauffé à l'ébullition dans la liqueur, change d'aspect, et devient pulvérulent et cristallin. C'est le sel de plomb anhydre $\overline{Ct}$, Pb O. Le liquide bouillant, séparé de ce précipité, laisse déposer, par le refroidissement, une poudre légère très volumineuse; c'est le citraconate neutre de plomb combiné à 1 atome d'eau $\overline{Ct}$, Pb O, *aq* (CRASSO).

L'acétate basique de plomb produit dans les citraconates solubles un précipité blanc d'un sel basique, renfermant 2 atomes d'oxide de plomb : $\overline{Ct}$, 2 Pb O.

Citraconate d'argent. — Le citraconate d'ammoniaque pro-

duit dans le nitrate d'argent un précipité blanc gélatineux, très volumineux, se dissolvant facilement dans l'eau chaude et cristallisant sous forme d'aiguilles fines, très brillantes. C'est le *citraconate neutre et anhydre d'oxide d'argent*: $\bar{C}t$, Ag O (CRASSO). Le liquide séparé de ces cristaux, abandonné à l'air, laisse déposer, à la température ordinaire, des prismes à six pans, très courts, bien définis, transparents, incolores et d'un éclat de diamant. Ces cristaux, chauffés à 100°, deviennent opaques et perdent 4,2 pour cent d'eau. C'est le sel d'argent avec 1 atome d'eau de cristallisation : $\bar{C}t$, Ag O, *aq* (BAUP, CRASSO).

Quoiqu'on connaisse avec certitude la composition des acides aconitique, itaconique et citraconique, leur constitution réclame néanmoins de nouvelles recherches avant de pouvoir être établie définitivement. Il est très probable que l'acide aconitique est tribasique, et l'un des deux autres acides bibasique. Dans tous les cas, l'existence d'un sel d'argent neutre, renfermant de l'eau de cristallisation, est jusqu'à présent sans analogies.

ACIDE TARTRIQUE ET ACIDE PARATARTRIQUE.

Acide tartrique.

Formule de l'acide cristallisé : C_8 H_8 O_{10}, 2 H_2 O. Idem de l'acide dans les sels à 2 atomes de base fixe : C_8 H_8 $O_{10} = \bar{T}$. Idem de l'acide contenu dans l'émétique : C_8 H_4 O_8.

Cet acide, qui a été préparé le premier par SCHEELE en 1770, se rencontre dans le jus des raisins, dans les ananas, le poivre, les mûres, l'oseille, le tamarin, les racines de triticum repens, leontodon taraxacum, les baies de rhus coriaria, rheum raponticum, agave americana, la garance, les pommes de terre; à l'état de tartrate de chaux dans les fruits de rhus typhinum, la racine de garance, le bois de quassia, la scille maritime, les tubercules d'helianthus tuberosus.

La méthode ordinaire pour le préparer consiste à décomposer le tartrate de chaux par l'acide sulfurique concentré. Le tartrate de chaux s'obtient en traitant le tartrate de potasse acide par du carbonate de chaux, ou en décomposant le tartrate de

potasse neutre par du chlorure de calcium. Une partie d'acide sulfurique concentré suffit exactement pour décomposer 2,6 parties de tartrate de chaux sec ; ordinairement on prend, pour 5 parties de crème de tartre, 3 parties d'acide sulfurique concentré.

Pour exécuter cette opération de la manière la plus avantageuse, on étend l'acide sulfurique de 6 à 8 parties d'eau et on fait bouillir cette liqueur pendant quelques minutes avec le tartrate de chaux encore humide, ou bien on maintient le mélange à une douce température pendant un certain temps. L'acide tartrique est ainsi mis en liberté et demeure en dissolution. Dès que le mélange s'est complétement refroidi, on le filtre et on lave avec soin le résidu. Ensuite on évapore à une douce chaleur ces dissolutions, de manière que les dernières traces de sulfate de chaux s'en séparent. Pour étendre l'acide sulfurique devant servir à la décomposition du tartrate de chaux, on emploie ordinairement l'eau qui a servi aux lavages du sulfate de chaux et qui ne contient que peu d'acide tartrique.

On concentre jusqu'à consistance sirupeuse les dissolutions d'acide tartrique dans des vases en plomb, au commencement à feu nu, et plus tard au bain-marie ; abandonnées enfin dans un endroit chaud, elles fournissent des cristaux.

Ceux-ci contiennent encore un peu d'acide sulfurique dont il faut les purifier par de nouvelles cristallisations. Si l'on prend du tartre brut pour la préparation du tartrate de chaux, les premiers cristaux d'acide tartrique sont bruns; pour décolorer ces derniers, il faut avoir recours au charbon animal, ou mieux encore au sulfure de plomb récemment précipité. Les eaux-mères de la première cristallisation fournissent par l'évaporation une nouvelle portion de cristaux colorés. Enfin, lorsqu'on opère en grand, on emploie les dernières eaux-mères pour décomposer une nouvelle quantité de tartrate de chaux.

Un excès d'acide sulfurique favorise à un haut degré la cristallisation de l'acide tartrique.

On peut encore l'obtenir de la manière suivante, moins pur il est vrai, et surtout souillé d'un peu de potasse, mais pouvant toutefois très bien servir dans les arts ; on dissout dans des

vases de plomb 1 ½ partie de tartre dans 1 partie d'acide chlorhydrique concentré et bouillant, d'une densité de 1,24; après le refroidissement du mélange, la moitié de la potasse du tartre cristallise à l'état de chlorure de potassium. Ensuite on évapore, à feu nu, le liquide à consistance sirupeuse pour en chasser l'acide chlorhydrique libre et on y ajoute un volume égal d'eau. Les 4/5 de l'autre moitié de la potasse du tartre se séparent alors de nouveau à l'état de tartrate acide qui peut servir à une autre opération. Après avoir éloigné ce dernier, on évapore le liquide à consistance de sirop et on y ajoute, pendant qu'il est encore chaud, poids d'acide sulfurique concentré égal à la moitié du poids du tartre employé. Par là, les dernières traces d'acide chlorhydrique sont expulsées, et après le refroidissement du mélange, on obtient une grande quantité de cristaux d'acide tartrique que l'on purifie comme précédemment.

L'acide tartrique cristallise en prismes obliques à base rhombe, terminés par des sommets dièdres et tronqués sur les arêtes longitudinales, ou bien en prismes hexagones terminés par trois faces de troncature. Les cristaux sont incolores, transparents, et présentent une densité de 1,75. Lorsque la dissolution de l'acide tartrique cristallise lentement, il se produit ordinairement des tables dont deux faces parallèles sont plus développées que les deux autres. Les cristaux sont inaltérables à l'air, sans odeur, et d'une saveur fort acide, agréable; ils se dissolvent dans 1 ½ partie d'eau froide et plus facilement dans l'eau chaude. Ils sont également solubles dans l'alcool. La solution aqueuse et étendue se décompose à la longue, quand on la conserve, en se couvrant de moisissures; la solution alcoolique se transforme par l'ébullition en tartrate d'oxide d'éthyle unibasique.

L'acide tartrique éprouve par la fusion une décomposition particulière, et produit une série de composés sur lesquels nous reviendrons plus tard.

Un atome d'acide tartrique cristallisé renferme les éléments de 1 atome d'acide acétique hydraté, plus 2 atomes d'acide oxalique hydraté :

$$C_8\ H_8\ O_{10},\ 2\ H_2\ O = C_4\ H_6\ O_3,\ H_2\ O + 2\ (C_2\ O_3,\ H_2\ O)$$

ou bien, de 2 atomes d'acide formique hydraté et de 1 atome d'acide malique anhydre :

$$C_8\ H_8\ O_{10},\ 2\ H_2\ O = 2\ (C_2\ H_2\ O_3,\ H_2\ O) + C_4\ H_4\ O_4.$$

Traité à une température élevée par un excès d'alcalis caustiques et aqueux, il se convertit entièrement en acétate et oxalate à base d'alcali (GAY-LUSSAC). Les peroxides le transforment en acide formique, acide carbonique et tartrate à base de protoxide.

Les formules de l'acide tartrique et de l'acide formique présentent un certain rapport. Si l'on admet $C_2\ H_2 = R$ pour radical de l'acide formique, la composition de l'acide tartrique peut être exprimée par $2\ R + O_5$, celle de l'acide formique par $R + O_3$.

Il réduit le perchlorure d'or et les combinaisons de l'acide aurique sans dégagement d'acide carbonique (PELLETIER).

Il occasionne des précipités blancs dans l'eau de chaux, de baryte et de strontiane et dans l'acétate de plomb ; ces précipités se dissolvent dans un excès d'acide. Il ne précipite pas les solutions de chlorure de baryte, de chlorure de calcium et de chlorure de strontiane. Dans les sels de potasse, qui ne sont pas trop étendus, il produit un précipité cristallin de tartre, insoluble dans un excès, mais se dissolvant très bien dans l'acide chlorhydrique.

L'acide tartrique, ajouté à certains sels métalliques, empêche les oxides d'être précipités par les alcalis.

On en fait usage pour reconnaître les sels de potasse.

Pour être parfaitement pur, l'acide tartrique ne doit pas devenir humide à l'air et se dissoudre sans résidu dans l'eau et l'alcool ; les sels de baryte et l'acide sulfhydrique ne doivent pas occasionner de précipité dans sa solution aqueuse.

Tartrates.

L'acide tartrique forme avec les bases deux séries de sels, dont l'une renferme 1 équivalent d'oxide métallique et 1 équivalent d'eau, et l'autre 2 équivalents d'oxide métallique. Les sels de la

première série sont neutres ; les autres présentent une réaction acide.

Les deux atomes de base fixe, qui sont nécessaires pour former avec 1 atome d'acide un sel neutre, peuvent être représentés par une seule et même base ou par deux bases différentes, d'où résulte encore une nouvelle série de sels. Ainsi l'oxide d'antimoine et la potasse s'unissent ensemble avec l'acide tartrique en diverses proportions ; la combinaison qui porte le nom d'émétique contient, pour 1 atome d'acide, 3 équivalents d'oxide d'antimoine = 1 atome, et 1 équivalent de potasse ; il faut la considérer comme un sel basique.

Chauffés à l'état sec, les tartrates se décomposent en répandant une odeur particulière ressemblant à celle du sucre brûlé. A 200°, l'émétique sec perd, sans changer de couleur, 2 atomes d'eau, qui sont formés aux dépens de l'oxigène de l'oxide et de l'hydrogène de l'acide ; en cet état, l'émétique diffère entièrement des autres tartrates par sa composition ; en contact avec l'eau, il reprend les 2 atomes qui s'en étaient séparés, tout en présentant les mêmes propriétés qu'avant la dessiccation. A 300°, l'émétique éprouve la même décomposition que les autres tartrates.

Les tartrates neutres, très solubles dans l'eau, deviennent moins solubles par l'addition d'un acide ; les tartrates peu ou point solubles, au contraire, gagnent par là en solubilité. Les tartrates insolubles se distinguent de tous les autres sels en ce qu'ils se dissolvent parfaitement dans la potasse caustique et l'ammoniaque. Les combinaisons solubles de l'acide tartrique avec la potasse et l'oxide d'antimoine ou celui de fer, sont précipitées par les acides étendus à l'état de sels basiques à base d'oxide d'antimoine ou de fer.

Les combinaisons de l'acide tartrique avec les bases sont des plus remarquables parmi les composés organiques ; cependant ils sont loin d'être étudiés à fond. L'examen attentif de ces sels viendra sans doute jeter quelques lumières sur un grand nombre de composés analogues.

Tartrate d'ammoniaque. — *a*) Formule du sel neutre : $\overline{T}$, 2 Ad H_4 O + 2 *aq.* (Dulk). On l'obtient en évaporant douce-

ment une dissolution d'acide tartrique neutralisée par du carbonate d'ammoniaque, et ajoutant vers la fin un léger excès de carbonate d'ammoniaque. Il cristallise en prismes tétragones à base rhombe, terminés le plus souvent par des sommets dièdres. Sa dissolution perd par l'évaporation une partie de l'ammoniaque, en se transformant en sel acide.

b) Formule du sel acide : $\overline{T}$, A*d* H_2 O, H_2 O (DULK). En ajoutant un acide à une solution concentrée du sel neutre, on obtient une bouillie blanche, qui se dissout difficilement dans l'eau froide et aisément au contraire dans l'eau bouillante, d'où le sel acide se dépose par le refroidissement en paillettes brillantes. Si l'on chauffe une dissolution de ce sel avec de l'acide arsénieux, une grande quantité de ce dernier s'y dissout, et, par l'évaporation, on obtient alors des cristaux larges et transparents d'un sel à deux bases : $\overline{T}$, A*d* H_4 O, As_2 O_3, analogue par sa composition à l'émétique ; ses cristaux ternissent à l'air.

Tartrate acide d'oxide d'éthyle (acide tartrovinique). — Formule : $\overline{T}$, A*e* O, H_2 O (GUÉRIN-VARRY). Ce sel se forme déjà à froid par le contact de l'acide tartrique cristallisé avec l'alcool et plus rapidement à chaud. Pour l'isoler, on précipite avec précaution du tartrate d'oxide d'éthyle et de baryte par de l'acide sulfurique étendu, et on évapore le liquide, séparé du précipité, dans le vide sur de l'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi des prismes allongés à base rhombe, ou bien une masse cristalline blanche, sans odeur, d'une saveur acide, douceâtre, attirant l'humidité de l'air, très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Lorsqu'on maintient sa solution aqueuse pendant quelque temps en ébullition, elle se décompose en alcool et acide tartrique. Chauffé sur une lame de platine, ce sel brûle avec une flamme lumineuse, en exhalant l'odeur de l'acide tartrique. A + 30°, il se ramollit ; à 90°, il forme un sirop assez fluide, qui se liquéfie encore davantage à 140° ; et enfin à 165°, il se décompose. A une température plus élevée, il fournit, comme produits de décomposition, de l'alcool, de l'eau, de l'acide acétique, de l'acétate d'oxide d'éthyle, de l'acide carbonique, du gaz inflammable, une huile empyreumatique, un liquide volatil, inflammable, analogue à l'acétone, et enfin un résidu de charbon.

A la longue, la solution aqueuse et étendue se couvre de moisissures.

L'acide sulfurique concentré dissout ce composé à 66°, sans noircir; quand on chauffe plus fort, le mélange se charbonne.

Le zinc et le fer se dissolvent dans sa solution aqueuse avec dégagement d'hydrogène; l'étain n'en est pas attaqué. L'eau de baryte en est troublée au commencement; le précipité disparaît à mesure que le mélange devient neutre, et reparaît par un excès d'acide. L'eau de strontiane n'en est pas précipitée. L'eau de chaux en est troublée; le précipité se dissout dans les acides. Une dissolution étendue d'acétate de plomb n'en est pas troublée; si elle est concentrée, le tartrate d'oxide d'éthyle y produit des cristaux nacrés, solubles dans l'acide nitrique.

Les sels de potasse n'en sont pas décomposés (GUÉRIN-VARRY).

Tartrate d'oxide d'éthyle et d'ammoniaque (tartrovinate d'ammoniaque). — Formule : $\overline{T}$, Ae O, Ad H_4 O. C'est une masse soyeuse, très soluble et d'un grand éclat.

Tartrate acide d'oxide de méthyle (acide tartro-méthylique).— Formule : $\overline{T}$, Me O, H_2O (GUÉRIN-VARRY). Pour le préparer, on dissout une partie d'acide tartrique cristallisé dans un même poids d'esprit de bois, et on chauffe la dissolution, pendant plusieurs heures, au bain-marie. Après avoir chassé par l'évaporation l'hydrate d'oxide de méthyle non combiné, on dissout le résidu dans la moitié de son poids d'eau. Par l'évaporation spontanée à l'air, il fournit alors des cristaux prismatiques de tartrate d'oxide de méthyle, sans odeur et d'une saveur acide non douceâtre. Les cristaux ne deviennent pas humides à l'air et se dissolvent facilement dans l'eau froide et en toute proportion dans l'eau bouillante; ils se dissolvent également dans l'alcool et l'esprit de bois, et peu dans l'éther. Ils se comportent du reste comme le sel correspondant d'oxide d'éthyle.

La dissolution aqueuse de ce sel trouble l'eau de chaux, de baryte et de strontiane; le précipité est soluble dans un excès d'acide. Avec une solution de potasse caustique employée en excès, il donne un précipité laiteux, non cristallin, qui se dissout dans beaucoup d'eau; la soude caustique donne dans les

mêmes circonstances un précipité grenu. Les sels de potasse et de soude n'en sont nullement décomposés. Il précipite l'acétate de plomb en flocons blancs, qui deviennent cristallins dans un excès de sel méthylique, et produit dans le nitrate d'argent un précipité blanc, peu soluble dans l'eau (GUÉRIN-VARRY).

Tartrate acide de potasse (bitartrate de potasse, tartre, crème de tartre). — Formule : $\overline{T}$, KO, H_2O.

On connaît le tartre depuis que l'on fabrique du vin avec le jus des raisins; mais ce n'est qu'au XVIII[e] siècle qu'on a trouvé a manière de le purifier. En 1779, SCHEELE en fit connaître les parties constituantes.

Ce sel se rencontre dans beaucoup de sucs végétaux, et particulièrement dans le jus des raisins; la quantité de ce sel y varie suivant la maturité des raisins; les raisins verts en contiennent bien plus que les raisins mûrs. Dans les vins, il se dépose sur les parois des tonneaux, sous forme de croûtes épaisses et dures, plus ou moins colorées suivant la qualité des vins, et qui portent le nom de *tartre cru*. Ordinairement les vins jeunes ne sont pas saturés de ce sel, et déposent du tartre seulement au bout d'un ou de deux ans, lorsque le liquide s'est concentré par suite de l'évaporation d'une certaine quantité d'eau, et qu'on y a ajouté, pour remplir les fûts, une nouvelle portion de vin. Toutefois les vins provenant d'une récolte mauvaise déposent du tartre déjà dans la première année.

En grand, on ne prépare jamais le tartre de toutes pièces, mais on se borne à purifier par de nouvelles cristallisations le tartre brut du commerce, en enlevant les matières colorantes dont il est souillé, au moyen de la terre glaise, du charbon ou de l'albumine. Les solutions de tartre, faites à chaud, abandonnent par le repos une certaine quantité de sel, qui surnage alors le liquide, et qui pour cela a reçu le nom de *crème de tartre*.

Le tartrate acide de potasse cristallise en prismes obliques à base rhombe, dont les angles solides sont tronqués et les arêtes longitudinales remplacées par deux faces de troncature, ou bien en prismes à six pans irréguliers et terminés par un sommet diè-

dre; les faces de ces cristaux ont ordinairement une dimension inégale, et les cristaux eux-mêmes forment ensemble des croûtes disposées sans symétrie. Il est transparent, assez dur, d'un blanc mat, craque sous la dent, et possède une saveur aigrelette. Il est inaltérable à l'air et rougit le tournesol.

Chauffés seuls, les cristaux entrent en fusion en se boursouflant et en répandant l'odeur particulière de sucre brûlé, commune à tous les tartrates. Par la distillation sèche, ils fournissent de l'acide pyrotartrique solide.

Le tartrate acide de potasse est insoluble dans l'alcool, très soluble au contraire dans les acides minéraux concentrés. Une partie de sel se dissout dans 18 parties d'eau bouillante et dans 184 parties d'eau à 20° c. Son peu de solubilité est cause qu'il se forme toutes les fois que des tartrates neutres, contenant de la potasse, se trouvent en contact avec d'autres acides, ou que l'on mélange des solutions de sels de potasse, pas trop étendues, avec un excès d'acide tartrique. Il se précipite plus facilement encore lorsqu'on ajoute de l'alcool au mélange.

Le tartre brut renferme toujours 1 à 1 1/2 pour cent de tartrate de chaux. Quand il est purifié, on s'en sert pour préparer du carbonate de potasse chimiquement pur, en le calcinant et lessivant le résidu charbonneux (*flux noir*). 100 parties de crème de tartre donnent un résidu composé de 8,75 parties de charbon et de 31,25 parties de carbonate de potasse (BRUNNER). Si l'on emploie du tartre brut, le résidu renferme du cyanure de potassium.

Un mélange de 2 parties de nitre et de 1 partie de tartre devient incandescent par la calcination, et laisse du carbonate de potasse blanc (*flux blanc*).

Le tartrate acide de potasse sert en teinture comme mordant; il possède la propriété de dissoudre un grand nombre d'oxides métalliques. En médecine on l'emploie comme purgatif, soit seul, soit combiné avec du borax.

Tartrate neutre de potasse. — Formule : $\bar{T}$, 2 KO. — Au XVII[e] siècle, LÉMERY connaissait déjà ce sel. On l'obtient en ajoutant de la crème de tartre à une solution aqueuse et chaude de carbonate de potasse (1 partie de sel dissous dans 6 à 8 parties

d'eau), jusqu'à ce que l'effervescence ait cessé et que la liqueur soit parfaitement neutre. Par l'évaporation, celle-ci fournit des cristaux.

Pour une partie de carbonate de potasse, il faut prendre 2 $^1/_2$ parties de crème de tartre. Lorsque cette dernière renferme du tartrate de chaux, on obtient un précipité de carbonate de chaux qu'on sépare par filtration.

Une petite quantité de carbonate de potasse favorise la cristallisation du tartrate neutre de potasse.

Ce sel cristallise en prismes triangulaires à base rhombe, terminés par des sommets dièdres; d'après BERNHARDI, le tétraèdre en est la forme primitive. Il est incolore, transparent; d'une saveur salée, légèrement amère; il attire l'humidité de l'air sans toutefois se liquéfier. A la température ordinaire, il se dissout dans un même poids d'eau. Il est peu soluble dans l'alcool.

La chaleur le décompose. Les acides le transforment en tartrate acide.

Tartrate de potasse et d'ammoniaque. — T, KO, Ad H_4 O + *aq.* — Ce sel était déjà connu au XVII[e] siècle; en 1805, BUCHOLZ le prépara à l'état pur et cristallisé.

Pour l'obtenir, on sature la crème de tartre par de l'ammoniaque et on fait cristalliser le produit. Il se présente sous la forme de prismes rectangulaires à base rhombe ou de prismes hexagones à faces inégales, dont les arêtes longitudinales sont remplacées par deux faces de troncature. Il a une saveur fraîche et salée. A l'air sec, il s'effleurit en perdant une partie de l'ammoniaque et de l'eau. Il se dissout dans 2 parties d'eau froide et dans un poids égal d'eau bouillante.

Les acides en séparent du tartrate acide de potasse; les alcalis en dégagent de l'ammoniaque.

Par l'action de la chaleur, il est décomposé.

Tartrate de potasse et d'oxide d'éthyle (tartrovinate de potasse). — $\overline{T}$, KO, Ae O + *aq* (GUÉRIN-VARRY). — On prépare ce sel par double décomposition du tartrate de baryte et d'oxide d'éthyle avec un excès de sulfate de potasse. Après avoir séparé le précipité de sulfate de baryte, on évapore la liqueur à consistance sirupeuse, et on y ajoute de l'alcool qui sépare alors tout

le sulfate de potasse. Par l'évaporation à l'air de la solution alcoolique, le tartrate de potasse et d'oxide d'éthyle cristallise en prismes à base rhombe, formée par des angles de 124° et 56°, et dont les arêtes latérales sont remplacées par deux faces de troncature inclinées sous un angle de 112° 30'.

D'après GUÉRIN-VARRY, ce sel est isomorphe avec le tartrate de potasse et d'ammoniaque.

Les cristaux sont incolores et sans odeur ; ils présentent une saveur légèrement amère, perdent dans le vide 4 pour cent = 1 atome d'eau, et se dissolvent dans un poids d'eau égal à 15° et en toutes proportions dans l'eau bouillante. Ils sont insolubles dans l'alcool.

Chauffé à l'état sec, ce sel se ramollit à 200° et entre en fusion à 205°.

La solution, portée à l'ébullition, se décompose en tartrate de potasse, qui se précipite, et en alcool.

GUÉRIN-VARRY mentionne encore une autre combinaison de l'acide tartrique avec la potasse et l'oxide d'éthyle, combinaison qui cristallise en prismes octogones et présente une réaction alcaline (*Annales de chimie*, T. 62, p. 91).

Tartrate de potasse et d'oxide de méthyle (tartrométhylate de potasse). — $\overline{T}$, Me O, KO + *aq.* (GUÉRIN-VARRY). — La préparation de ce sel se fait au moyen du tartrate de baryte et d'oxide de méthyle, absolument comme le sel précédent.

Il cristallise en prismes rectangulaires, sans couleur ni odeur, très solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool et l'esprit de bois. A 200°, il se décompose en acide carbonique et gaz oléfiant, et fournit un liquide contenant de l'acétate d'oxide de méthyle, de l'esprit de bois, de l'acide acétique, de l'eau et une matière sirupeuse.

La solution aqueuse se décompose par l'ébullition en hydrate d'oxide de méthyle (esprit de bois) et tartrate acide de potasse.

Tartrate de potasse et d'acide borique (crème de tartre soluble). — Formule : $\overline{T}$, K O, B O_3 (DUFLOS). — Pour l'obtenir, on traite par de l'eau chaude un mélange de 47 $^1/_2$ parties de crème de tartre (1 atome) et 15 $^1/_2$ parties d'acide borique cristallisé (1 atome) jusqu'à ce que le tout se soit dissous ; en-

suite on évapore, au bain-marie, la dissolution jusqu'à siccité.

C'est une masse blanche, non cristalline, inaltérable à l'air, d'une saveur acide, soluble dans la moitié de son poids d'eau bouillante et dans $^3/_4$ de partie d'eau froide, insoluble dans l'alcool.

On voit, d'après la formule précédente, qu'en se combinant l'acide borique et le tartrate acide de potasse ont cédé toute leur eau de cristallisation. Dans le composé qui en résulte et qui réagit acide, l'acide borique joue le même rôle que dans l'émétique l'oxide d'antimoine, qui contient le même nombre d'atomes d'oxigène que lui.

Ce sel, chauffé à l'état sec à une température de 250°, perd encore deux atomes d'eau qui se séparent de l'acide considéré comme anhydre, de manière que la formule du sel devient $C_8 H_4 O_8$, K O, B O_3 (SOUBEIRAN et CAPITAINE).

Suivant la pharmacopée française, on prend, pour le préparer, 5 parties de crème de tartre et 1 partie d'acide borique; SOUBEIRAN prescrit 4 parties de crème de tartre, 1 partie d'acide borique. D'après ces dernières proportions, l'acide borique et la potasse du produit contiendraient le même nombre d'atomes d'oxigène, et la formule du produit serait alors :

$$\bar{T}, 3\,K\,O, B\,O_3.$$

Ce sel correspondrait au tartrate neutre d'oxide d'antimoine et de potasse, l'émétique étant considéré comme sel basique.

Dans la préparation de ce produit, il faut éviter de porter en ébullition le liquide que l'on évapore, parce que, sans cela, une partie de l'acide borique se volatilise. On obtient quelquefois une masse blanche qui ne se dissout pas dans l'eau froide, mais qui, mise en contact avec l'eau bouillante, reprend aisément sa solubilité.

Les acides minéraux précipitent de sa solution bouillante l'acide borique qui cristallise après le refroidissement; en y ajoutant du tartrate neutre de potasse, on obtient un précipité de tartrate acide.

Une dissolution bouillante du premier sel ($\bar{T}$, K O, B O_3) dissout autant de tartrate acide de potasse qu'elle en contient déjà, sans que la portion dissoute se précipite par le refroidissement

du liquide; si l'on concentre beaucoup ce dernier, le tartrate acide dissous se dépose en totalité.

Le sel préparé par DUFLOS contient 61,824 d'acide tartrique, 19,223 d'acide borique et 21,953 de potasse.

Tartrate de potasse et d'acide arsénieux. — Selon MITSCHERLICH, l'acide arsénieux forme avec le tartrate acide de potasse un composé analogue à l'émétique, sous le rapport de la forme et de la composition.

Tartrate de soude. — *A*). Sel acide : $\overline{T}$, Na O, H_2 O + 2 *aq.* BUCHOLZ). — En ajoutant à la solution bouillante du sel neutre la moitié de son poids d'acide tartrique, on obtient par le refroidissement une quantité abondante de prismes hexagones, incolores, d'une saveur très acide, solubles dans 9 parties d'eau froide et dans 1, 8 parties d'eau bouillante, insolubles dans l'alcool. On emploie ce sel pour la préparation du chlorate de soude au moyen du chlorate de potasse : à cet effet, on mêle ensemble 19 parties de tartrate acide de soude (1 atome) et 12 parties de chlorate de potasse (1 atome) qui se décomposent alors en tartrate acide de potasse et chlorate de soude.

D'après DUFLOS, le tartrate acide de soude forme avec l'acide borique une combinaison très soluble de la formule :

$$\overline{T}, Na O, Ba O_3.$$

B). Sel neutre : $\overline{T}$, 2 Na O + 4 *aq.* (BUCHOLZ). — Pour l'obtenir, on sature directement du carbonate de soude par de l'acide tartrique, ou bien on décompose du tartrate neutre de potasse par un excès de sulfate de soude. Il forme des prismes limpides, inaltérables à l'air, s'effleurissant par la chaleur, solubles dans 5 parties d'eau froide et en toutes proportions dans l'eau bouillante, et insolubles dans l'alcool.

Sous le nom de *soda Sedlitz powder* ou *carbonated effervescing Cheltenham salt*, on trouve dans le commerce, en Angleterre, un mélange intime de parties égales d'acide tartrique et de bicarbonate de soude très sec; mis en contact avec l'eau, il se décompose avec effervescence en produisant du tartrate neutre de soude. Ce mélange sert à faire les limonades gazeuses à la minute.

Tartrate de soude et d'oxide d'éthyle (tartrovinate de soude).

— Formule : $\overline{T}$, *Na* O, *Ac* O + 2 *aq.* (GUÉRIN-VARRY). — C'est un sel incolore, cristallisé en lamelles rhomboïdales.

Tartrate de soude et de potasse (sel de Seignette). — Formule : $\overline{T}$, KO, *Na* O + 10 *aq.* (SCHULZE). — Il fut découvert en 1672 par SEIGNETTE ; mais sa préparation resta secrète jusqu'en 1731, époque à laquelle GEOFFROY et BOULDUC le découvrirent de nouveau.

On l'obtient en saturant la crème de tartre par du carbonate de soude et faisant cristalliser le produit. Pour 1 partie de carbonate de soude cristallisé il faut environ 1 $^1/_2$ partie de crème de tartre ; afin de favoriser la cristallisation du sel, on ajoute au liquide $^1/_{32}$ de la quantité de carbonate de soude employée.

On peut également se le procurer en saturant de la crème de tartre par de la potasse et décomposant le tartrate neutre ainsi produit par du sulfate de soude ou du chlorure de sodium ; on purifie le sel obtenu par de nouvelles cristallisations.

Celui-ci fournit des prismes rectangulaires à 6, à 8 ou à 10 pans, à base rhombe, limpides et d'une assez grande dimension ; il possède une saveur salée qui n'est pas désagréable.

A l'air, il s'effleurit un peu ; par la chaleur, il fond facilement dans son eau de cristallisation ; à une température plus élevée il se décompose.

Avec les acides il se comporte comme les autres tartrates neutres.

Il se dissout dans $^1/_2$ partie d'eau à la température ordinaire et n'en exige que $^1/_3$ à 30° R. (BRANDES).

Tartrate de soude et de potasse combiné avec le tartrate de potasse et d'acide borique. — Formule : $\overline{T}$, K O, *Na* O + 2 ($\overline{T}$, K O, B O_3) (DUFLOS). — Ce sel a été découvert en 1732 par LEFEBVRE. On le prépare en dissolvant dans 20 parties d'eau bouillante un mélange de 1 partie de borate de soude et de 3 parties de crème de tartre ; après avoir abandonné le mélange pendant quelque temps à lui-même dans un endroit frais, on décante le liquide et on l'évapore à siccité.

C'est une masse transparente d'un aspect gommeux, non cristalline, et d'une saveur acide et salée. Elle réagit acide et tombe en déliquescence à l'air humide ; elle se dissout dans parties égales

d'eau froide, et n'en exige que $^1/_2$ partie à la température de l'ébullition. Dans l'alcool elle est presque insoluble.

La solution se couvre aisément de moisissures, et, lorsqu'elle est concentrée, elle dépose bientôt une grande quantité d'un précipité gris clair, que BUCHOLZ a pris pour du tartrate acide de soude, et VOGEL pour du tartrate de chaux. TH. MARTIUS a fait voir que c'est un mélange de tartrate acide de potasse et de tartrate de chaux. Si la solution du sel double est parfaitement pure on n'y observe pas de dépôt, même après bien des années.

Les acides sulfurique, nitrique et hydrochlorique décomposent ce sel double, en précipitant de l'acide borique, mais non pas de tartrate acide de potasse.

Tartrate de lithine. — *a*). Sel acide : $\overline{T}$, Li O, H_2 O + 3 *aq*. (DULK). En dissolvant du carbonate de lithine dans un excès d'acide tartrique, on obtient par l'évaporation de petits cristaux blancs, brillants, qui présentent la composition indiquée. — *b*). Sel neutre : $\overline{T}$, 2 Li O (DULK). Lorsqu'on sature le sel précédent par du carbonate de lithine, il se forme une masse saline, non cristalline, inaltérable à l'air.

Tartrate de lithine et de potasse.—Formule : $\overline{T}$, K O, Li O + 2 *aq*. (DULK). Quand on sature la crème de tartre par du carbonate de lithine, on obtient des prismes rectangulaires à 4 pans et à base rhombe, d'une assez grande dimension, qui possèdent une saveur salée et amère, s'effleurissent légèrement, et se dissolvent très bien dans l'eau.

Tartrate de lithine et de soude.— Formule : $\overline{T}$, Li O, Na O + 4 *aq*. (DULK). — En saturant du tartrate acide de soude par du carbonate de lithine et évaporant la solution, on obtient des prismes rectangulaires très larges terminés par des sommets dièdres. Ils ternissent légèrement à l'air sec et se dissolvent aisément dans l'eau.

Tartrate de baryte. — $\overline{T}$, 2 Ba O + 2 *aq*. (DULK). Si l'on ajoute une solution d'acide tartrique à de l'eau de baryte, on obtient un précipité blanc, pulvérulent, peu soluble dans l'eau, et soluble dans un excès d'acide tartrique.

Tartrate de baryte et d'oxide d'éthyle (tartrovinate de baryte). — $\overline{T}$, Ba O, Ae O + 2 *aq*. (GUÉRIN-VARRY). Pour le préparer, on

dissout 1 partie d'acide tartrique cristallisé dans un même poids d'alcool, et on soumet le mélange pendant plusieurs heures à une température de 60 à 75°. Dès que le liquide est refroidi, on l'étend de quatre fois son volume d'eau, et on le neutralise par du carbonate de baryte. Après avoir séparé par filtration le tartrate de baryte qui s'est formé, on évapore la liqueur d'abord à une douce chaleur, et puis on l'abandonne à elle-même; le sel cristallise alors au bout de peu de temps (Guérin-Varry). Il se présente sous forme de lamelles incolores groupées autour d'un centre commun, ou de prismes obliques à base rhombe, ayant une saveur amère. 100 parties d'eau à 23° dissolvent 38,12 parties de sel; à 100° la même quantité en dissout 127,64 parties de sel. Ce dernier est insoluble dans l'esprit de vin et l'esprit de bois, et très peu soluble dans l'alcool de 95 centièmes. Dans le vide, il perd son eau de cristallisation; à 190° il se ramollit, à 200° il entre en fusion, et à une température plus élevée il se décompose.

Tartrate de baryte et d'oxide de méthyle (tartrométhylate de baryte). — $\overline{T}$, Ba O, Me O + *aq.* (Dumas et Peligot). Lorsqu'on mélange des solutions de baryte et d'acide tartrique dans l'esprit de bois, ce sel se précipite (Dumas et Peligot). On se le procure de la manière la plus avantageuse en neutralisant du tartrate acide d'oxide de méthyle par du carbonate de baryte. Il cristallise en prismes rectangulaires, terminés par des sommets dièdres, incolores, brillants, et d'une saveur amère. Il est très soluble dans l'eau; la solution aqueuse se décompose très facilement par l'ébullition.

A une température de 150 à 160° ce sel se décompose, en donnant un liquide d'une odeur alliacée qui contient de l'eau, de l'esprit de bois, de l'acétate d'oxide de méthyle, et une matière cristallisable qui n'a pas encore été examinée (Guérin-Varry).

Tartrate de baryte et de potasse. — $\overline{T}$, Ba O, K O + *aq.* (Dulk). En ajoutant de l'eau de baryte à une dissolution chaude d'acide tartrique jusqu'à neutralisation parfaite, on obtient par l'évaporation un sel pulvérulent, neutre, très peu soluble dans l'eau. (Dulk).

Tartrate de baryte et de soude. — $\overline{T}$, Ba O, Na + 2 *aq.* (Dulk). Une dissolution de sel de Seignette mélangée avec du chlorure de

barium donne un précipité composé d'aiguilles raccourcies, très fines. Celles-ci sont peu solubles dans l'eau, et se dissolvent plus aisément dans les solutions de chlorure de barium et de sel de Seignette (KAISER).

Tartrate de strontiane.—T, 2 Sr O + 8 *aq.* (DULK). En neutralisant de l'eau de strontiane par de l'acide tartrique et évaporant doucement, on obtient des tablettes quadrangulaires dont les arêtes sont remplacées par deux faces de troncature. Par la chaleur et dans le vide, ce sel perd 21,51 parties = 8 atomes d'eau. Lorsqu'on mêle ensemble des solutions chaudes de nitrate de strontiane et de tartrate de potasse, on obtient une poudre blanche, cristalline, qui contient du tartrate de strontiane et du nitrate de soude.

Tartrate de strontiane et de potasse.—T, Sr O, K O + 2 *aq.* (DULK). Ce sel se prépare comme la combinaison correspondante de baryte; il présente aussi des propriétés analogues.

Tartrate de strontiane et de soude.—T, Sr O, Na O + 2 *aq.* (DULK). C'est une masse gommeuse, analogue à la crème de tartre soluble, se dissolvant dans 1,4 parties d'eau chaude, et en toutes proportions dans l'eau bouillante.

Tartrate de chaux acide.—Formule : T, Ca O, H_2O (DULK). On l'obtient en dissolvant le sel neutre dans l'acide tartrique aqueux et évaporant brusquement, sous forme de prismes obliques à quatre pans, et terminés par des sommets taillés en octaèdres. Il est soluble dans 140 parties d'eau froide, et plus soluble dans l'eau chaude. Lorsqu'on ajoute à de l'eau de chaux un excès d'acide tartrique, il se produit un précipité qui se redissout au commencement en formant un sel acide; la liqueur étendue dépose par le repos, au bout d'un certain temps, des cristaux transparents, minces et durs, composés de tartrate de chaux neutre.

Tartrate de chaux neutre.— Formule : T, 2 Ca O + 8 *aq.* (BERZÉLIUS, GAY-LUSSAC et THÉNARD). Ce sel se rencontre dans le tartre brut non raffiné, sous forme d'octaèdres réguliers, transparents et brillants. Il est sans saveur et constitue ordinairement une poudre blanche ou des aiguilles soyeuses, solubles dans 600 parties d'eau bouillante et insolubles dans l'eau froide. Il se dissout plus aisément dans tous les tartrates solubles, de même que

dans la potasse caustique, l'acide acétique et les acides minéraux; l'ammoniaque le précipite de ces dernières dissolutions. On s'en sert pour la préparation de l'acide tartrique, que l'on en sépare en laissant le sel en digestion avec un excès d'acide sulfurique étendu. Pour préparer ainsi de grandes quantités de tartrate de chaux, on n'a qu'à dissoudre le tartre des vins dans l'eau bouillante et à le décomposer par du lait de chaux. Pendant toute la durée de l'opération, on maintient le mélange en ébullition, et, lorsqu'elle touche à sa fin, on remplace le lait de chaux par de la craie, tant qu'il se manifeste une effervescence; il se forme alors du tartrate de potasse neutre, qui reste en dissolution, tandis qu'il se précipite du tartrate de chaux insoluble. Enfin, pour transformer le sel de potasse qui se trouve en dissolution, également en tartrate de chaux, on le décompose par une dissolution de chlorure de calcium, que l'on prépare en décomposant par de la chaux les résidus de la fabrication du chlore, qui, comme on sait, consistent en chlorure de manganèse. On obtient ainsi une nouvelle quantité de tartrate de chaux insoluble et du chlorure de potassium; dans les préparations en grand, il y a de l'avantage à évaporer les eaux-mères qui fournissent alors ce dernier sel.

On réunit enfin les deux portions de tartrate de chaux, et, après les avoir lavées avec de l'eau, on les met en digestion à une chaleur modérée avec de l'acide sulfurique dilué.

Pour 1 partie de craie, on prend ordinairement 4 parties de tartre; le tartrate de chaux qu'on en retire exige une quantité d'acide sulfurique concentré un peu plus forte que le double du poids de la craie employée. Puisque le tartrate de chaux est soluble dans un excès d'acide tartrique, et que le sel acide qui en résulterait entrave beaucoup la cristallisation de l'acide tartrique, on fait bien de prendre un peu plus d'acide sulfurique qu'il n'en faut pour décomposer tout le tartrate de chaux, afin d'être plus sûr de son absence dans la dissolution qu'on veut faire cristalliser.

Par la distillation sèche, le tartrate de chaux se décompose en se boursouflant, il reste un mélange gris de charbon et de carbonate de chaux.

Tartrate de chaux et de potasse. — A. *Sel basique.* En laissant en digestion du tartrate de chaux neutre avec une lessive de po-

tasse ou bien de l'hydrate de chaux avec une solution de tartrate de potasse neutre, on obtient un liquide parfaitement clair, d'une réaction franchement alcaline et présentant une saveur très caustique; lorsqu'on y ajoute de l'eau, il se trouble en abandonnant du tartrate de chaux. Il paraît, d'après cela, qu'il se forme à froid une combinaison basique d'acide tartrique avec de la chaux et de la potasse, qui présente la propriété, commune à beaucoup de sels de chaux, d'être soluble dans l'eau mieux à froid qu'à chaud; car si l'on fait bouillir le liquide, il se coagule en prenant la consistance de l'empois, et par le refroidissement il redevient fluide et clair. Lorsqu'on ajoute à cette dissolution du carbonate de potasse, en faisant bouillir le mélange, toute la chaux se précipite; d'après LASONNE et OSANN, ce précipité serait du tartrate de chaux basique $\overline{T}$, 3 *Ca* O. — B. *Sel neutre.* Une dissolution de 1 partie de tartrate de potasse dans un même poids d'eau dissout, à la température de l'ébullition, 27 pour cent de tartrate de chaux. Évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, la dissolution se prend en une masse composée d'aiguilles qui entrent en fusion par la chaleur. Si on l'évapore à siccité, il reste une masse non cristalline qui attire l'humidité de l'air et se dissout parfaitement dans l'eau bouillante; l'eau froide la décompose. Lorsqu'on y verse un poids égal d'eau, il reste en dissolution 1 $^1/_2$ pour cent de tartrate de chaux qui se sépare complétement par une addition de 9 parties d'eau (HORNEMANN).

Tartrate de chaux et de soude.— a). Sel basique. Une solution aqueuse de 4,01 parties de soude caustique dissout 13 parties de tartrate de chaux, à une température modérée. La dissolution se comporte comme le tartrate basique de chaux et de potasse.— *b*). *Sel neutre.* Lorsqu'on ajoute du chlorure de calcium à du tartrate de potasse et de soude, on obtient un précipité blanc, floconneux, qui prend un aspect cristallin en séjournant dans le liquide, se dissout peu dans l'eau et se dissout plus aisément dans un excès d'une solution de tartrate de potasse et de soude.

Tartarte de magnésie.—a). Sel acide. $\overline{T}$, *Mg* O, H_6O (DULK). En dissolvant du tartrate neutre de magnésie dans une quantité convenable d'acide tartrique, on obtient ce sel par l'évaporation sous forme de croûtes cristallines incolores. 100 parties d'eau

en dissolvent 1,893 parties (DULK). — *b*). *Sel neutre*. $\overline{T}$, Mg O + 8 *aq*. (DULK). Si l'on traite un excès de carbonate de magnésie par de l'acide tartrique, on obtient une solution de sel neutre qui donne par l'évaporation un résidu salin, blanc, insipide et peu soluble dans l'eau. Exposé dans le vide ou à une température élevée, ce sel perd 29, 3 parties d'eau.

Les sels magnésiens auxquels on ajoute de l'acide tartrique ne sont pas précipités par les carbonates d'ammoniaque, de potasse et de soude.

Tartrate de magnésie et de potasse. — Formule : $\overline{T}$, Mg O, K O + 8 *aq* (DULK). Une solution bouillante de tartre saturée par du carbonate de magnésie dépose le sel en question sous forme de cristaux très petits, non déliquescents ; l'eau-mère retient un sel gommeux, non cristallisable, qui n'a pas encore été examiné. Séchés sous l'influence de la chaleur, les cristaux de tartrate de magnésie et de potasse perdent 28,363 pour cent = 8 atomes d'eau.

Tartrate de magnésie et de soude. — Formule : $\overline{T}$, Mg O, Na O + 10 *aq*. (DULK). Ce sel s'obtient par l'évaporation d'un mélange de chlorure de magnésium et de sel de Seignette, sous forme de prismes obliques à quatre pans, qui se désagrégent à l'air et perdent à 100° 33,74 pour cent d'eau.

Tartrate de protoxide de cérium. — Les sels neutres à base de protoxide de cérium produisent dans les tartrates neutres à base d'alcalis des précipités blancs, qui ne disparaissent pas par un excès d'acide tartrique et se dissolvent dans les alcalis caustiques.

Tartrate d'yttria. — C'est un sel peu soluble.

Tartrate de glucine et tartrate d'alumine. — Ces sels sont très solubles et cristallisent difficilement.

Tartrate d'alumine et de potasse. — Le tartrate acide de potasse dissout à chaud une grande quantité d'hydrate d'alumine et forme avec lui une masse non cristalline qui n'est pas précipitée par les alcalis. De même, les sels d'alumine auxquels on ajoute du tartrate neutre de potasse ou un autre tartrate soluble ne sont plus précipités par les alcalis.

La crème de tartre, qui exige 15 parties d'eau bouillante pour se dissoudre entièrement, se dissout déjà dans 4 parties, si l'on

ajoute à la liqueur la moitié de son poids d'alun. La solution acide que l'on obtient ainsi sert particulièrement à décaper les métaux oxidés; elle donne par l'évaporation un résidu blanc, très soluble dans l'eau, et qui, exposé à l'air, devient humide et très visqueux.

Tartrate de zircone. — Les sels de zircone sont précipités par le tartrate d'ammoniaque; le précipité est soluble dans la potasse et les acides. Les solutions dans les acides ne sont point précipitées par les alcalis.

Tartrate de protoxide de manganèse. — Un mélange, fait à chaud, d'une solution de tartrate neutre de potasse et de chlorure de manganèse, dépose d'abord du tartrate acide de potasse, et plus tard, par un refroidissement complet, du tartrate de protoxide de manganèse (contenant probablement de la potasse) sous forme de petits cristaux blancs (Pfaff).

Tartrate de protoxide de manganèse et de potasse. — Le carbonate de protoxide de manganèse se dissout facilement dans une dissolution de tartre; le liquide incolore donne par l'évaporation un résidu salin qui cristallise difficilement.

Tartrate de deutoxide de manganèse et de potasse. — Le peroxide de manganèse, mis en digestion avec de la crème de tartre et de l'eau, s'y dissout avec une couleur brune; par l'ébullition le liquide se décolore en dégageant de l'acide carbonique, et contient alors la combinaison précédente.

Tartrate de protoxide de fer. — Formule : $\overline{\mathrm{T}}$, 2 Fe O (Dulk). — Si l'on évapore à l'air une dissolution de sulfate de protoxide de fer à laquelle on a ajouté de l'acide tartrique, il se précipite une poudre blanche, non cristalline, qui présente la composition indiquée; dans le liquide on trouve alors du sulfate de peroxide de fer. Sans le contact de l'air, ce sel ne se forme pas; 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 0,887 parties. Les alcalis caustiques le dissolvent avec une teinte verte, qui jaunit à l'air (H. Rose).

Tartrate de protoxide de fer et de potasse. — Formule : $\overline{\mathrm{T}}$, Fe O, K O. — En chauffant de la crème de tartre avec la moitié de son poids de fer métallique en lames minces et une quantité suffisante d'eau, le fer se dissout en produisant un dégagement d'hydrogène, et il se dépose une poudre blanche, cristalline, qui ab-

sorbe l'oxigène de l'air en noircissant. Cette poudre se dissout dans les alcalis caustiques et carbonatés.

Tartrate de peroxide de fer et de potasse. — T, KO, $F_2 O_3$ (SOUBEIRAN et CAPITAINE). Boules de Nancy, tartre martial soluble, tartre chalybé, teinture de mars tartarisée. — Au commencement du XVIIe siècle, ANGELUS SALA décrivit le tartre martial; les boules ferrugineuses, connues sous le nom de boules de Nancy, paraissent avoir été préparées depuis le milieu du XVIIIe siècle.

Pour préparer le tartrate de peroxide de fer et de potasse à l'état de pureté, on chauffe du peroxide de fer hydraté, récemment précipité, avec de la crème de tartre et de l'eau, jusqu'à ce que la combinaison se soit effectuée; il faut éviter d'élever la température au-dessus de 50 ou 60° (SOUBEIRAN), ensuite on évapore. On peut également chauffer 1 partie de crème de tartre et 6 parties d'eau au contact de l'air, en ayant soin de remplacer constamment l'eau qui s'évapore; il se produit alors un dégagement d'hydrogène; le fer s'oxide aux dépens de l'oxigène de l'eau et se transforme d'abord en un sel blanc de protoxide, qui, en attirant l'oxigène de l'air, se convertit enfin en tartrate de peroxide et de potasse. L'opération est arrivée à son terme quand la liqueur a pris une teinte brun foncé. Après l'avoir filtrée, on l'évapore à une douce chaleur.

Chauffé au-dessus de 130°, ce sel se décompose; une partie ou même tout l'oxide de fer se réduit, et il se forme aux dépens des éléments de l'acide tartrique, de l'eau et de l'acide carbonique. Cette décomposition s'effectue déjà pendant l'évaporation du sel à feu nu (SOUBEIRAN).

D'après HAENLE, on favorise beaucoup la dissolution de la limaille de fer en y mettant quelques pièces de monnaie d'argent; de cette manière, le fer, devenant plus électropositif par rapport à l'argent, s'oxide plus facilement au contact de l'air.

Pour préparer les boules ferrugineuses, on prend également 1 partie de limaille de fer et 1 partie de tartre brut, et on procède comme précédemment; ou bien on expose le mélange, après l'avoir délayé dans l'eau, au contact de l'air, à une douce chaleur,

en l'agitant continuellement et en renouvelant l'eau qui s'évapore, jusqu'à ce que le tout soit transformé en une masse brun noir et résineuse.

D'après SOUBEIRAN et CAPITAINE la composition de ce sel séché à 100° est $\bar{T}$, KO, Fe_2, O_3.

Le tartrate de peroxide de fer et de potasse possède une couleur brun jaunâtre tirant sur le vert olive. Évaporé dans une étuve sur des assiettes, il s'obtient sous forme d'écailles brillantes, d'une couleur presque noire, et qui paraissent d'un rouge rubis quand on les place entre l'œil et la lumière (SOUBEIRAN); sa saveur est douceâtre, ferrugineuse, légèrement alcaline et peu astringente. Il réagit alcalin et tombe en déliquescence à l'air; il se dissout dans 4 parties d'eau en produisant un liquide brun foncé. Il est presque insoluble dans l'alcool. Les acides en précipitent du tartrate basique de peroxide de fer et ne produisent pas de tartrate acide de potasse (excepté l'acide tartrique, DULK); ajoutés en excès, ils dissolvent le précipité, et la solution présente alors une saveur extrêmement astringente.

Les alcalis se comportent avec ce sel comme avec l'émétique.

Chauffé à 130°, ce sel est décomposé. Il se dégage de l'eau et de l'acide carbonique, tandis que l'oxide de fer se réduit. On obtient ce dernier sous forme de poudre noire en reprenant la masse par l'eau. Il faut donc ménager le feu lorsqu'on évapore la solution de ce sel (SOUBEIRAN et CAPITAINE).

Les boules ferrugineuses renferment souvent du tannate de fer, lorsqu'elles ont été préparées avec du tartre brut renfermant du tannin.

Tartrate de protoxide de cobalt.— C'est un sel rouge cristallisable, que les alcalis ne précipitent pas.

Tartrate de protoxide de cobalt et de potasse.—En mélangeant un sel soluble de protoxide de cobalt avec du tartrate neutre de potasse, on obtient des cristaux rhomboédriques d'une assez grande dimension.

Tartrate de nickel. — C'est une poudre vert pâle, soluble dans l'acide tartrique et les alcalis.

Tartrate de nickel et de potasse. — En faisant bouillir de la crème de tartre avec de l'oxide de nickel, on obtient une

dissolution verte, non cristalline, qui possède une saveur sucrée (WOEHLER).

Tartrate de zinc. — Ce sel se forme lorsqu'on traite le zinc métallique par de l'acide tartrique aqueux; il se dépose alors sous la forme d'une poudre très peu soluble. Le carbonate de potasse décompose celle-ci, en en séparant la moitié de l'oxide de zinc; il reste en dissolution un sel double de tartrate de zinc et de potasse.

Tartrate de zinc et de potasse.—On l'obtient en traitant la dissolution de crème de tartre par du zinc métallique. C'est un liquide incolore, qui fournit par l'évaporation un sel gommeux que les alcalis ne décomposent pas. Les sels de zinc auxquels on a ajouté de l'acide tartrique n'éprouvent de la part des alcalis qu'une décomposition partielle; une portion de l'oxide de zinc se précipite tandis que le reste demeure en dissolution.

Tartrate de protoxide d'étain. — Il constitue des aiguilles peu solubles dans l'eau et se dissolvant très bien dans les alcalis.

Tartrate de plomb. — Formule: $\overline{T}$, 2 Pb O (BERZELIUS). Les sels solubles à base de plomb donnent avec l'acide tartrique un précipité blanc, cristallin, très peu soluble dans l'eau et plus soluble dans un excès d'acide tartrique ou d'acide nitrique; la solution acide n'est point précipitée par les alcalis.

Une solution de tartrate neutre de potasse donne avec l'acétate neutre de plomb un précipité blanc, grenu, composé de *tartrate de plomb et de potasse*, que ne décomposent ni les sulfates ni les carbonates alcalins.

Tartrate de cuivre. — C'est un sel très soluble, cristallisant difficilement. Les alcalis occasionnent dans sa dissolution aqueuse un précipité qui disparaît par un excès d'alcali; l'acide tartrique y produit un précipité blanc bleuâtre.

Tartrate de cuivre et de potasse. — Ce sel forme des cristaux bleus, très solubles dans l'eau, et possédant une saveur sucrée; l'alcool en précipite la solution aqueuse. Lorsqu'on traite le vert-de-gris par de l'acide tartrique, on obtient une solution de ce sel (renfermant probablement de l'acide acétique) d'une belle couleur bleue, que l'on emploie pour enluminer les cartes géographiques.

Tartrate de bismuth. — Il constitue une poudre blanche, cris-

talline, insoluble dans l'eau et les alcalis; ces derniers lui enlèvent l'acide, en laissant l'oxide de bismuth.

Tartrate de titane. — Le chlorure de titane est précipité par l'acide tartrique sous la forme d'un précipité blanc qui, chauffé à l'état sec dans des vases clos, noircit en prenant de l'éclat métallique. L'acide titanique récemment préparé se dissout dans l'acide tartrique et dans la crème de tartre; ces dissolutions ne sont point troublées par les alcalis (H. ROSE, BERZÉLIUS).

Tartrate de tantale et de potasse. — L'acide tantalique hydraté se dissout avec facilité dans une solution bouillante de crème de tartre; la liqueur saturée se prend en masse par le refroidissement (BERZÉLIUS).

Tartrate de protoxide de molybdène et de potasse. — Si l'on met du zinc métallique en contact avec une solution d'acide molybdique dans la crème de tartre, l'acide molybdique est réduit à l'état de deutoxide, et l'on obtient un liquide jaunâtre, qui, traité par de l'acide hydrochlorique et par une nouvelle quantité de zinc métallique, dépose du tartrate de protoxide de molybdène et de potasse, à l'état d'une poudre noire très soluble, que l'eau pure dissout avec une teinte légèrement pourprée. L'ammoniaque aqueuse la dissout sans altération, en se colorant en pourpre foncé (BERZÉLIUS).

Tartrate de deutoxide de molybdène. Formule : $\bar{T}$, Mo O_2. C'est une masse gommeuse, rouge pâle, qui prend facilement une teinte verte ou bleue. Les alcalis la dissolvent avec une couleur rouge foncé; la coloration disparaît lorsque le liquide se trouve pendant un certain temps au contact de l'air.

Tartrate de deutoxide de molybdène et de potasse. — Sel incolore, non cristallisable, parfaitement soluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse bleuit par l'évaporation (BERZÉLIUS).

Tartrate d'acide molybdique et de potasse. — Le tartrate acide de potasse est le meilleur solvant pour l'acide molybdique; ce dernier, à l'état sublimé ou à l'état fondu, s'y dissout facilement par l'ébullition. La dissolution se dessèche en une masse gommeuse.

Tartrate d'oxide de vanadium.—Lorsqu'on chauffe de l'acide vanadique avec de l'acide tartrique, le premier est réduit avec

effervescence, et il se produit une liqueur bleue qui donne par l'évaporation un résidu salin, bleu et transparent, que l'ammoniaque dissout facilement avec une couleur pourpre (BERZÉLIUS). De même quand on fait bouillir l'acide vanadique avec de la crème de tartre et de l'eau, il se dissout en se décomposant et communique à la liqueur une teinte bleue.

Tartrate de chrome. —L'hydrate d'oxide de chrome se dissout à chaud dans l'acide tartrique étendu, en produisant une liqueur verte par réflexion et rouge violet par transmission. Ce liquide fournit par l'évaporation spontanée des octaèdres rouge violet. Ceux-ci se désagrègent à l'air et se dissolvent facilement dans l'eau (MOSER).

Tartrate de chrome et de potasse.—Lorsqu'on chauffe du chromate acide de potasse avec de l'acide tartrique, il se produit une vive effervescence par la réduction de l'acide chromique, et la liqueur prend une couleur vert foncé, en se transformant en tartrate d'oxide de chrome et de potasse. Par l'évaporation, elle donne un résidu salin, de consistance gommeuse et se dissolvant dans les alcalis. On met à profit cette propriété de l'acide chromique d'être réduit par l'acide tartrique et les tartrates, pour essayer les chromates de potasse sur la quantité de sulfates dont ils sont souillés. L'acide chromique et l'acide sulfurique précipitent les sels de baryte; mais le précipité est parfaitement soluble dans l'acide nitrique, lorsqu'il n'y a qu'une petite quantité d'acide sulfurique dans le sel que l'on essaie; lorsqu'au contraire on chauffe le chromate de potasse avant d'y ajouter le sel de baryte, avec un peu d'acide tartrique jusqu'à disparition de la couleur jaune, on obtient, si la liqueur renferme des sulfates, un précipité de sulfate de baryte parfaitement pur.

La crème de tartre, mise en digestion avec l'hydrate d'oxide de chrome, dissout celui-ci avec une couleur verte en donnant naissance à la même combinaison.

Tartrate d'oxide d'antimoine. — On ne connaît pas la composition de ce sel; on sait seulement que l'oxide d'antimoine se combine avec l'acide tartrique en produisant une masse très soluble dans l'eau et cristallisant difficilement. La solution concentrée n'est pas troublée par les alcalis, mais les acides mi-

néraux dilués y occasionnent un précipité blanc ; elle dépose quelquefois une poudre blanche, qui, lavée avec de l'alcool, se dissout facilement dans l'eau et rougit le tournesol (Soubeiran). Les combinaisons doubles d'acide tartrique avec l'oxide d'antimoine et d'autres bases sont mieux connues que le sel simple.

Tartrate d'antimoine et de potasse. — On connaît trois combinaisons de l'acide tartrique avec l'oxide d'antimoine et la potasse. L'une d'elles est l'*émétique*, qui est d'un fréquent usage en médecine, et qu'on obtient en traitant l'oxide d'antimoine par du tartrate acide de potasse. Ce sel se distingue des autres tartrates par sa composition et ses réactions chimiques. En effet, l'acide tartrique étant un acide bibasique, exige, pour former un sel neutre, ou bien 1 atome de base contenant 2 atomes d'oxigène, ou bien 2 atomes de base renfermant ensemble 2 atomes d'oxigène. Mais l'émétique séché à 100° :

$$\bar{T},\ K\ O,\ Sb_2\ O_3$$

renferme, pour 1 atome d'acide, deux bases qui contiennent ensemble 4 atomes d'oxigène, c'est-à-dire 2 atomes de plus que n'en renferment les tartrates neutres ; on pourrait donc l'envisager comme un sel double formé par du tartrate neutre de potasse et du tartrate basique d'oxide d'antimoine :

$$\bar{T},\ 2\ K\ O + \bar{T},\ 2\ Sb_2\ O_3.$$

2 atomes d'oxide d'antimoine exigent, pour former un sel neutre, 3 atomes d'acide tartrique ($3\ \bar{T}$); l'émétique contient donc 2 atomes d'acide tartrique de moins que la combinaison neutre proprement dite.

D'après la manière de voir actuelle, les sels neutres présentent une composition analogue à celle des acides hydratés, de telle sorte qu'un ou plusieurs équivalents d'eau de ceux-ci s'y trouvent exactement remplacés par un nombre égal d'équivalents d'oxide métallique. Les sels basiques sont donc des combinaisons de sels neutres avec des oxides métalliques, ou bien des combinaisons d'acides avec des oxides métalliques, dans lesquelles l'eau d'hydrate de l'acide est remplacée par un plus grand nombre d'équivalents d'oxides métalliques.

L'émétique se distingue essentiellement de cette classe de sels basiques; car à 200°, il perd, sans changer de couleur, une quantité d'eau qui, calculée d'après la formule $\bar{T}$, K O, Sb_2 O_3, équivaut à 2 atomes, et d'après la formule $\bar{T}$, 2 K O + $\bar{T}$, 2 Sb_2 O_3, à 4 atomes.

Suivant la manière dont nous avons considéré, au commencement de cet ouvrage, la constitution des acides et des sels organiques (*voir* Ier vol., page 7), les sels neutres sont des combinaisons de corps simples ou composés avec un même nombre d'équivalents de métaux, différant les unes des autres par les divers métaux qu'elles renferment. Lorsque ces métaux sont remplacés par leur équivalent d'hydrogène, on a exactement la composition de l'acide hydraté. Or, un certain nombre d'oxides métalliques, tels que l'oxide d'antimoine, renferment, dans un atome, 3 équivalents d'oxigène, et ceux-ci remplacent, dans les sels neutres, comme on l'admet généralement, 3 atomes d'une autre base ne contenant, dans 1 atome, qu'un seul atome d'oxigène.

En comparant entrelles les quantités d'atomes de métal ou d'hydrogène, qui se remplacent réciproquement dans ces combinaisons, on trouve que 2 atomes d'antimoine sont l'équivalent de 3 atomes d'un autre métal, dont l'oxide ne renferme qu'un seul atome d'oxigène, ou qu'ils sont l'équivalent de 6 atomes d'hydrogène. L'équivalent de l'antimoine est donc représenté par $^2/_3$ d'atome = $Sb\ ^2/_3$. D'après cela, il est aisé de voir que, dans les sels formés par un seul et même acide, le nombre des atomes de métal n'est pas le même pour tous, tandis que les autres éléments s'y trouvent toujours dans les mêmes proportions.

Cette même classe d'oxides métalliques à 3 trois atomes d'oxigène forme encore une autre série de sels, dans laquelle tous les éléments, l'oxigène excepté, sont en même nombre que dans l'hydrate de l'acide, et où l'hydrogène de l'acide est remplacé par un même nombre d'atomes de métal.

En exprimant 3 atomes d'acide tartrique par la formule :

$$3\,(C_8\ H_8\ O_{12}) + 6\ H_2,$$

on a pour la composition du tartrate neutre d'oxide d'antimoine la formule :

$$3(C_8\,H_8\,O_{12}) + 6\,Sb\,{}^2/_3 = 3\,(C_8\,H_8\,O_{12}) + 4\,Sb.$$

Dans la seconde série de sels, 4 atomes d'hydrogène de 1 atome d'acide tartrique sont remplacés par 4 atomes d'antimoine; ou, ce qui revient au même, les 2 atomes d'eau d'hydrate de l'acide sont remplacés, non pas par leur équivalent d'oxide d'antimoine, mais par un même nombre d'atomes d'oxide d'antimoine :

Acide tartrique : $C_8\ H_8\ O_{12} + 4\ H$
Tartrate d'antimoine dans
la seconde série de sels : $C_8\ H_8\ O_{12} + 4\ Sb + 4\ O.$

Pour chaque atome d'oxigène qui, dans d'autres sels, se combine avec l'hydrate de l'acide sous la forme d'un oxide métallique, il se sépare, dans la seconde série de sels dont il est question, un même nombre d'atomes d'oxigène sous la forme de l'eau.

Il est aisé de remarquer que, dans ces derniers sels, 4 atomes d'antimoine amènent dans la combinaison 6 atomes d'oxigène, tandis qu'il ne se sépare de l'hydrate de l'acide que 2 atomes d'oxigène à l'état d'eau.

Un pareil mode de combinaison se rencontre dans l'émétique, car l'un des atomes d'eau de l'acide tartrique y est remplacé par de la potasse ayant un même nombre d'atomes d'oxigène, tandis que l'autre atome d'eau de l'acide se trouve remplacé par de l'oxide d'antimoine qui renferme trois atomes d'oxigène; les deux bases qui se sont substituées à l'eau contiennent donc 2 atomes d'oxigène de plus que le sel neutre n'en devrait renfermer :

$$C_8\ H_8\ O_{12} + \left\{ \begin{matrix} K \\ Sb_2 \end{matrix} \right\} + O_2.$$

L'émétique présente la propriété caractéristique de prendre, sous l'influence d'une température de 200°, une forme dans laquelle il ressemble entièrement aux autres tartrates sous le rapport de la proportion d'oxigène qu'il renferme; à cette température, et sans changer de couleur ni de propriétés, l'émétique perd, à l'état d'eau, les deux atomes d'oxigène qui se trouvent

exprimés en dehors du radical, de manière que sa composition se représente alors par :

$$C_8\ H_4\ O_{12} + \left\{ \begin{array}{l} K \\ Sb_2. \end{array} \right.$$

Le corps qui, dans la formule précédente, figure comme radical de l'acide, a donc cédé 2 équivalents (4 atomes) d'hydrogène, lesquels se trouvent remplacés par 2 équivalents ($\frac{4}{3}$ d'atome) d'antimoine : de sorte qu'à 200°, l'émétique présente tout à fait la composition des autres tartrates, comme le démontrent les formules suivantes :

$$C_8\ H_8\ \quad O_{12} + \quad 2\ K \text{ — tartrate de potasse.}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_8\ H_4 \\ \quad Sb^{4}/_{3} \end{array} \right\} O_{12} + \left\{ \begin{array}{l} K \\ Sb^{2}/_{3} \end{array} \right. \text{— émétique à 200°.}$$

Il ne faut pas perdre de vue que $Sb^{2}/_{3}$ est l'équivalent de K ou de H_2. On ne saurait dire si l'oxigène que ces deux équivalents d'hydrogène ont entraîné a été enlevé à l'oxide d'antimoine ou aux parties constituantes de l'acide; mais, ce qui est positif, c'est que cette eau ne préexistait pas dans l'émétique séché à 100°, car les autres tartrates neutres ne cèdent plus d'eau au-dessus de 100°, et ne sauraient être portés à une température plus élevée sans se décomposer. Ceci nous porte à croire que les éléments de l'acide tartrique n'ont, à eux seuls, aucune part à la formation de l'eau qui se dégage de l'émétique chauffé au-dessus de 200°. Comme cette particularité se présente dans un sel dont les bases renferment ensemble 2 atomes d'oxigène de plus que les autres tartrates, c'est-à-dire autant qu'il s'en sépare à l'état d'eau à une température élevée, rien n'est plus rationnel que d'attribuer la production de cette eau précisément à ces deux atomes d'oxigène, et de la considérer comme étant l'effet d'une réduction de l'oxide d'antimoine.

Soubeiran et Capitaine ont constaté les mêmes caractères dans un autre sel double, analogue à l'émétique. Suivant ces chimistes, le *tartre soluble* renferme de l'acide borique BO_3, à la place de l'oxide d'antimoine Sb_2, O_3, mais comme il n'y

a aucune raison, selon eux, pour admettre que l'acide borique soit réduit en partie, ils supposent dans l'acide tartrique, tel qu'il est contenu dans ces sels neutres, l'existence de 2 atomes d'eau toute formée. Cette eau serait alors tout simplement éliminée. Il est toutefois un fait fort singulier que cette hypothèse n'explique pas: c'est que l'atome d'acide borique ou d'oxide d'antimoine ne peut pas être remplacé, dans ces sels doubles, par son équivalent de potasse ou d'oxide d'argent.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'acide tartrique avec de l'émétique, ce dernier s'y dissout en plus grande quantité que dans un même volume d'eau. Si on laisse refroidir la dissolution et qu'on attende que l'excès d'émétique se soit séparé par cristallisation, il reste enfin une liqueur acide, qui, évaporée à consistance de sirop, se prend en cristaux incolores. L'émétique étant envisagé comme sel basique, ceux-ci représentent la combinaison neutre de l'acide tartrique avec la potasse et l'oxide d'antimoine :

$$2\,\bar{T} + \left\{ \begin{matrix} K\ O \\ Sb_2\ O_3 \end{matrix} \right.$$

Les deux oxides contiennent ensemble 4 atomes d'oxigène, c'est-à-dire la même quantité que celle qui se trouve dans les bases de tous les tartrates à 2 atomes d'acide. Ce sel neutre se rencontre toujours dans les eaux-mères provenant de la préparation de l'émétique.

Lorsqu'on fait bouillir de la crème de tartre avec de l'oxide d'antimoine, ce dernier ne s'y dissout qu'en partie, tandis qu'une autre portion reste dans le mélange sans se dissoudre, en combinaison avec la potasse ($K\ O,\ Sb_2\ O_3$).

L'émétique se combine avec le tartrate acide de potasse, en formant un sel neutre qui renferme 3 atomes de tartrate acide de potasse pour 1 atome d'émétique :

$$3\ (\bar{T},\ K\ O,\ H_2\ O) + \bar{T},\ K\ O,\ Sb_2\ O_3).$$

Ce dernier sel se produit également dans la préparation de l'émétique, lorsqu'on maintient constamment le mélange en ébullition.

Tartrate neutre d'oxide d'antimoine et de potasse. — $2\,\bar{T}$,

$KO, Sb_2 O_3 + 7 aq.$ (KNAPP). — Pour l'obtenir, on dissout dans l'eau bouillante un mélange de 9 parties d'émétique et de 4 parties d'acide tartrique cristallisé, et on évapore à une douce chaleur. Il faut avoir soin de séparer chaque fois les cristaux d'émétique qui se déposent par la concentration du liquide ; celui-ci, exposé dans un endroit un peu chaud, fournit enfin la combinaison en question. La solution sirupeuse précipite, par le repos, des cristaux confus, groupés autour d'un centre commun, et dont les axes paraissent être inclinés sous des angles aigus.

Ce sel s'effleurit à l'air chaud et perd dans le vide 5 atomes = 9, 2 pour cent d'eau ; 2 atomes d'eau restent en combinaison. Il se dissout facilement dans l'eau, en lui communiquant une réaction très alcaline.

Lorsqu'on évapore une solution bouillante de ce sel au-delà de son point de cristallisation et qu'on la refroidit brusquement, elle se prend en une masse visqueuse et transparente, qui, au bout de quelque temps, devient opaque, en prenant un aspect laiteux ; il s'y forme alors des points brillants qui se multiplient rapidement par l'agitation de la masse, de sorte qu'elle présente finalement un aspect blanc éclatant. Mise en contact avec l'eau, elle la rend acide et y occasionne un précipité blanc, peu soluble dans l'eau froide. Ce dernier n'est autre chose qu'une combinaison d'émétique avec du tartrate acide de potasse ; la liqueur acide renferme en dissolution du tartrate d'antimoine.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution de tartrate neutre d'oxide d'antimoine et de potasse, il se précipite de l'émétique à l'état d'une poudre très fine, tandis que la liqueur retient en dissolution de l'acide tartrique exempt d'antimoine et de potasse.

Tartrate basique d'oxide d'antimoine et de potasse (émétique, tartre stibié). — Formule : $\overline{T}, Sb_2 O_3, K O + 2 aq.$ (WALLQUIST, DULK). — $\overline{T}, Sb_2 O_3, K O + aq.$ (DUMAS). — Ce corps a été découvert en 1631 par MYNSICHT.

Le meilleur procédé pour préparer l'émétique est celui que BUCHOLZ a indiqué, et que nous avons légèrement modifié sous le rapport des proportions. On broie ensemble 3 parties

d'oxide d'antimoine pur et 4 parties de crème de tartre, ou 4 parties de verre d'antimoine et 5 parties de crème de tartre, en y ajoutant assez d'eau pour former une bouillie liquide. Ensuite on chauffe le mélange à 60° ou 70°, en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore, jusqu'à ce qu'on n'y observe plus de parcelles grenues et qu'une petite quantité, prise pour essai, se dissolve dans 15 parties d'eau froide. Ce terme arrivé, on y ajoute 6 à 8 parties d'eau et on fait bouillir le tout pendant une demi-heure environ. On filtre le mélange pendant qu'il est encore chaud; par le refroidissement, on obtient des cristaux que l'on redissout dans l'eau pour les faire cristalliser.

La poudre d'Algaroth (oxi-chlorure d'antimoine) et le beurre (chlorure) d'antimoine peuvent également servir à la préparation de l'émétique. D'après Henry, on fait bouillir un mélange de 100 parties de poudre d'Algaroth et de 245 parties de crème de tartre avec une quantité d'eau convenable.

On peut aussi employer du sous-sulfate d'oxide d'antimoine et de la crème de tartre, par parties égales.

L'émétique cristallise en prismes rectangulaires, dont les arêtes terminales sont remplacées par quatre faces de troncature; d'après Bernhardi, la forme primitive en est l'octaèdre à base rhombe. Les cristaux sont blancs et d'un grand éclat; à l'air, ils deviennent opaques et friables, sans toutefois se désagréger; leur saveur est particulière, légèrement sucrée, d'un arrière-goût styptique, métallique et nauséabond.

Pris à la dose de 1 à 4 grains, l'émétique provoque des vomissements; en plus grande quantité, il agit comme poison. Dans les accidents de ce genre, Sauveton propose l'emploi du quinquina comme antidote.

Chauffé seul, dans un vase fermé, jusqu'au rouge blanc, l'émétique donne un alliage de potasse et d'antimoine qui décompose l'eau en dégageant de l'hydrogène. Si ce dernier gaz manifeste une odeur aliacée, cela dénote la présence de l'arsenic dans l'émétique (Sérullas).

L'émétique rougit le tournesol. Il se dissout dans 14 à 15 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante. Voici, d'après Brandes, les quantités d'eau à diverses tem-

pératures qu'exige une partie de ce sel pour se dissoudre :

18,994	parties à	7° R.
12,658	»	17°
8,256	»	25°
7,092	»	30°
5,600	»	48°
4,830	»	50°
3,210	»	60°
3,020	»	70°
2,780	»	80°

Les acides nitrique, hydrochlorique et sulfurique occasionnent dans sa solution aqueuse et concentrée des précipités renfermant du nitrate, de l'hydrochlorate ou du sulfate basique d'oxide d'antimoine en combinaison avec du tartrate basique d'oxide d'antimoine. Il reste en dissolution du tartrate neutre d'oxide d'antimoine et de potasse; c'est pour cette raison qu'il ne se précipite pas de tartre.

Une dissolution bouillante d'émétique, mise en contact avec de l'iode, en dissout 34 parties pour 100 d'émétique qu'elle renferme, et cela, sans le colorer. Elle dépose, après 15 ou 20 heures, de l'oxide d'antimoine sous forme de paillettes brillantes, jaune doré. Si l'on y ajoute une plus grande quantité d'iode, il se fait un précipité qui disparaît bientôt après. Le liquide prend alors une couleur brune, et se mêle à l'eau sans se troubler; 1 partie d'émétique dissout, de cette manière, un poids d'iode égal au sien.

Lorsqu'à une solution d'émétique on ajoute de l'acide sulfurique, tant que celui-ci la trouble, et qu'on évapore le liquide à une douce chaleur, ce dernier se trouble de nouveau en déposant du sous-sulfate et du tartrate d'oxide d'antimoine; à la fin il cristallise un sel très soluble, composé de sulfate acide de potasse, ainsi que de tartrate neutre d'oxide d'antimoine et de potasse.

L'acide acétique ne trouble pas la solution d'émétique et n'y précipite pas de tartre.

Les alcalis caustiques et carbonatés ne précipitent pas l'émé-

tique immédiatement; mais les précipités ne paraissent qu'au bout de quelque temps; l'eau de chaux le précipite à l'instant même.

L'hydrogène sulfuré dissous dans l'eau précipite en rouge brun la solution d'émétique étendue; l'hydrogène sulfuré gazeux ainsi que sa solution aqueuse, mêlée d'acides minéraux, forme dans les solutions d'émétique un précipité composé d'un mélange de sulfure d'antimoine hydraté et de tartrate acide de potasse.

Projeté sur des charbons incandescents, l'émétique brûle en projetant des globules d'antimoine métallique.

Tartrate d'oxide d'antimoine et de potasse combiné avec le tartrate acide de potasse (sel double d'émétique et de tartre). — Formule : $4\,\overline{T}, 4\,KO, Sb_2\,O_3 + 3\,aq.$ ou bien $\overline{T}, K\,O, Sb_2O_3 + 3\,(\overline{T}, K\,O, H_2\,O)$. (KNAPP.)

Ce sel a été découvert par KNAPP. On l'obtient facilement en dissolvant dans l'eau bouillante un mélange de 10 parties (1 atome) d'émétique et de 16 parties (3 atomes) de crème de tartre; il cristallise par le refroidissement.

Une autre manière de le préparer consiste à ajouter à un volume d'une solution de tartrate neutre d'oxide d'antimoine et de potasse un volume égal de la même solution préalablement neutralisée par de la potasse et séparée du précipité d'oxide d'antimoine que celle-ci y occasionne; au bout de quelques minutes, on voit se déposer une grande quantité de paillettes qui constituent le sel en question.

Ce sel se forme en outre lorsqu'on concentre une solution de tartrate neutre d'oxide d'antimoine et de potasse au-delà de son point de cristallisation. Enfin, il se produit également lorsqu'on fait bouillir un mélange de tartre, d'oxide d'antimoine et d'émétique, ou que l'on neutralise à moitié, par de la potasse, une solution de tartrate de potasse acide et qu'on y ajoute une solution de tartrate neutre d'oxide d'antimoine et de potasse.

Il forme des paillettes nacrées, très peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude, qui ne perdent rien de leur poids ni à l'air ni dans le vide. En ajoutant à leur solution aqueuse, saturée à chaud, du carbonate de potasse, tant

qu'il y a effervescence, on obtient un nouveau sel très soluble, qui, par l'évaporation, se prend en une masse rayonnée ; les acides en reprécipitent le sel double précédent.

Souvent les eaux-mères provenant de la préparation de l'émétique sont composées en majeure partie de ce sel, plus riche en potasse que l'émétique.

Tartrate d'oxide d'antimoine et de plomb (émétique de plomb). — $\bar{T}$, Sb_2 O_3, Pb O (DUMAS). — En ajoutant un sel de plomb soluble à une solution d'émétique, on obtient un précipité blanc, qui, séché à 100°, présente la composition indiquée. Chauffé à 200°, il perd, comme l'émétique, 2 atomes d'eau (DUMAS).

Tartrate de protoxide de mercure. — Le tartrate de potasse occasionne dans les sels solubles de protoxide de mercure la formation de paillettes blanches, brillantes, qui jaunissent à la lumière; la potasse ne les décompose qu'à moitié.

Tartrate de deutoxide de mercure. — L'acétate de deutoxide de mercure est complétement précipité par l'acide tartrique libre. Lorsqu'on fait bouillir de la crème de tartre avec de l'oxide rouge de mercure, une grande quantité de ce dernier s'y dissout.

Tartrate d'argent.—$\bar{T}$. 2 Ag O.—Il constitue des paillettes blanches, très solubles dans l'ammoniaque ; chauffé avec cette base, il se décompose en précipitant de l'argent métallique. Quand on le traite à chaud par un excès de lessive de potasse, la moitié de l'oxide d'argent s'en sépare.

D'après H. ROSE, les sels d'argent auxquels on a ajouté de l'acide tartrique sont complétement précipités par les alcalis.

Tartrate d'argent et d'oxide d'antimoine (émétique d'argent). — La solution d'émétique est précipitée en blanc par le nitrate d'argent ; le précipité renferme de l'oxide d'antimoine et du tartrate d'argent. D'après WALLQUIST, il présente la même composition que l'émétique.

Tartrate de palladium. — Le nitrate de palladium donne avec les tartrates alcalins un précipité jaune clair (BERZÉLIUS).

Action de la chaleur sur l'acide tartrique.

L'acide tartrique cristallisé entre en fusion entre 130 et 140°,

en donnant une liqueur limpide qui, chauffée plus fort, se met à bouillir et brunit à 160°. Lorsqu'on le laisse refroidir avant qu'il se colore, il se prend en une masse blanche, translucide et déliquescente, qui donne avec les bases des sels différant, par leurs propriétés, des tartrates ordinaires. L'acide fondu, dissous dans l'eau, régénère peu à peu l'acide ordinaire (BRACONNOT).

Sous l'influence de la chaleur, l'acide tartrique perd d'abord le quart, puis la moitié, et enfin la totalité de son eau d'hydrate.

En perdant le quart de celle-ci, il se transforme en *acide tartralique*; à une température plus élevée, il fournit l'*acide tartrélique* (FRÉMY). Chauffé brusquement à 180°, il se boursoufle, en donnant une masse jaunâtre, spongieuse et brillante, qui ne se dissout pas dans l'eau froide, et qui présente la même composition que l'acide tartrique contenu dans les tartrates secs.

Pour exprimer les transformations qu'éprouve l'acide tartrique par l'action de la chaleur, on n'a qu'à doubler sa formule, de manière que les divers produits se représentent alors par les formules suivantes :

$C_{16}\ H_{16}\ O_{20}$ acide tartrique anhydre.
$C_{16}\ H_{16}\ O_{20} + 2\ aq.$ acide tartrélique.
$C_{16}\ H_{16}\ O_{20} + 3\ aq.$ acide tartralique.
$C_{16}\ H_{16}\ O_{20} + 4\ aq.$ acide tartrique cristallisé.

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau les trois acides modifiés, ils se reconvertissent rapidement en acide tartrique ordinaire; ils ne sont donc probablement autre chose que des combinaisons en proportions différentes, d'acide anhydre et d'acide cristallisé, semblables à celles que l'acide borique et l'acide arsénieux peuvent produire. En représentant l'acide anhydre par $C_4\ H_4\ O_8$, on aurait alors pour ces acides modifiés les formules suivantes :

$2\ (C_4\ H_4\ O_8) + 2\ aq.$ acide tartrique cristallisé.
$3\ (C_4\ H_4\ O_8) + 2\ aq.$ acide tartralique.
$4\ (C_4\ H_4\ O_8) + 2\ aq.$ acide tartrélique.

Si l'on considère l'acide tartrique comme un hydracide, il faut

que l'acide anhydre, dont la capacité de saturation se trouve altérée dans ces diverses modifications, fasse partie du radical de l'acide hydraté. L'eau d'hydrate qui figure dans les formules précédentes représenterait alors les équivalents de base qui se remplacent dans les sels.

Les modifications que l'acide tartrique éprouve par la fusion, s'effectuer également si on le traite par trois ou quatre fois son volume d'acide sulfurique; au moment où les deux acides commencent à se décomposer réciproquement, et où l'on remarque l'odeur de l'acide sulfureux, la transformation de l'acide tartrique se trouve accomplie. Lorsqu'on neutralise alors la liqueur étendue d'eau par du carbonate de baryte ou de chaux, il reste en dissolution du tartralate de baryte ou de chaux.

Quand on soumet à la distillation sèche l'acide tartrique, libre ou combiné en partie à des bases, on obtient, outre l'eau et quelques produits gazeux ou liquides, deux *acides pyrogénés*, dont l'un est liquide et ne cristallise pas; l'acide tartrique libre en fournit la plus grande quantité. Les tartrates acides à base d'alcali donnent de préférence l'autre acide pyrogéné, qui est solide et cristallisable.

La composition de l'acide pyrotartrique liquide s'exprime par : $C_6 H_6 O_4 + aq$; celle de l'acide solide par : $C_5 H_6 O_3 + aq$. Ce dernier se distingue de l'acide liquide par un atome d'acide carbonique qu'il contient en moins.

Il résulte de ce qui précède que ces acides pyrogénés ne proviennent pas de l'acide tartrique cristallisé, mais qu'ils dérivent du corps auquel on a donné le nom d'*acide tartrique anhydre*. Deux atomes de celui-ci contiennent en effet les éléments de :

1 at. d'acide pyrotartrique solide :	C_5	H_6	O_3
1 — — — liquide :	C_6	H_6	O_5
5 — d'acide carbonique :	C_5		O_{10}
2 — d'eau :		H_4	O_2
2 at. d'acide tartrique anhydre =	C_{16}	H_{16}	O_{20}

Dans cette décomposition, il reste toutefois, pour résidu, une grande quantité de charbon, dont les formules précédentes ne rendent pas compte.

Lorsqu'on concentre au bain-marie le produit brut de la distillation de l'acide tartrique cristallisé, et qu'on le rectifie ensuite à 110° dans une cornue, on remarque des vapeurs qui se condensent dans la partie supérieure du vase en aiguilles très fines. Ces cristaux se forment également par la distillation sèche du tartrate de cuivre ; à une température plus élevée, ils se volatilisent en répandant des vapeurs blanches, pénétrantes, qui excitent la toux ; si on les chauffe brusquement, ils se décomposent. Ils ne se dissolvent pas dans l'eau, mais bien dans les alcalis aqueux, d'où les acides les reprécipitent ; ils sont solubles dans l'alcool, l'éther, les huiles essentielles et l'acide acétique. Leur solution alcoolique rougit le tournesol, celle dans l'acide acétique précipite en blanc l'acétate de plomb (GRUNER).

Acide tartralique.

Formule : C_{12} H_{12} O_{15}, 2 H_2 O ; d'après FRÉMY, C_{16} H_{10} O_{20}, 3 H_2 O.

Pour l'obtenir, on fait fondre de l'acide tartrique par petites portions en l'agitant continuellement; il faut avoir soin de le retirer du feu avant qu'il se colore. Le résidu se compose d'acide tartralique hydraté, souillé de petites quantités d'acide tartrique. Après l'avoir dissous dans l'eau, on le sature par du carbonate de baryte ; le tartrate de baryte se précipite alors, tandis que le tartralate reste en dissolution. Ce dernier, décomposé avec soin par de l'acide sulfurique étendu, fournit une dissolution aqueuse d'acide tartralique hydraté.

L'acide tartralique forme une masse transparente, non cristallisable, déliquescente, d'une saveur franchement acide, moindre toutefois que celle de l'acide tartrique. Il rougit beaucoup le tournesol et se dissout dans l'alcool. L'eau froide le décompose lentement en acide tartrique ordinaire ; l'eau bouillante opère cette transformation avec rapidité.

Tartralates. — Suivant la formule que nous admettons pour ces sels, 2 atomes de l'eau d'hydrate de l'acide sont remplacés par leurs équivalents d'oxides métalliques. Les sels à base d'ammo-

niaque, de potasse, de soude, de chaux, de baryte et de strontiane sont solubles. Celui de plomb ne se dissout pas dans l'eau.

Au contact de l'eau, tous les tratralates se transforment peu à peu en acide tartrique libre et en tartrate; la chaleur favorise beaucoup cette décomposition.

Tartralate de baryte et *tartralate de chaux*. — On obtient ces sels en saturant, par les carbonates correspondants, la dissolution de l'acide tartrique fondu, et ajoutant de l'alcool au mélange, tant qu'il se forme un précipité. Lavés avec de l'alcool et séchés dans le vide, ils se conservent sans altération.

Tartralate de plomb. — Pour le préparer, on précipite du nitrate de plomb par de l'acide tartralique libre. Le produit que l'on obtient en décomposant un tartralate soluble par un sel de plomb, varie dans sa composition.

Acide tartrélique.

Formule : C_{16} H_{16} O_{20}, 2 H_2 O; suivant Frémy, C_8 H_8 O_{10}, H_2 O.

Cet acide qui, comme le précédent, a été découvert par Frémy, se forme lorsqu'on maintient l'acide tartralique en fusion, sans élever la température. Il constitue une masse jaune ou brunâtre, moins déliquescente que l'acide tartralique, non cristallisable, d'une saveur acide, soluble dans l'eau et l'alcool. L'eau le transforme rapidement en acide tartralique et acide tartrique.

Sa solution aqueuse forme, avec l'acétate de baryte et celui de chaux, des précipités sirupeux.

Les tartrélates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont solubles; l'alcool précipite les solutions aqueuses de ces sels.

Tous ces sels éprouvent, au contact de l'eau, la même transformation que l'acide tartralique et les tartralates.

Le sel de chaux présente la composition C_8 H_8 O_{10}, *Ca* O; celui de baryte s'exprime par C_8 H_8 O_{10}, B*a* O (Frémy).

Acide tartrique anhydre.

Synonymes : acide tartralique anhydre, acide tartrélique anhydre.

La formule $C_4\ H_4\ O_5$ exprime la composition de ce corps de la manière la plus simple.

Pour le préparer, on chauffe brusquement 15 à 20 grammes d'acide tartrique dans une capsule en porcelaine. La substance se boursoufle considérablement, en dégageant des vapeurs d'eau, et se trouve enfin convertie en une masse blanche et poreuse. On la maintient alors pendant un certain temps, au bain d'huile, à une température de 150°. Après l'avoir pulvérisée, on la lave convenablement avec de l'eau froide, jusqu'à ce que les liqueurs de lavage ne réagissent plus acides, et on la sèche enfin dans le vide à la température ordinaire. Si on met le produit, avant de le placer au bain d'huile, immédiatement en contact avec de l'eau, il prend une consistance gélatineuse, qui entrave beaucoup les lavages; de même, si on le porte encore humide dans un endroit chaud, il se transforme peu à peu en acide tartrique ordinaire.

L'acide tartrique anhydre présente une poudre blanche, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, et d'une saveur légèrement acide. Il absorbe le gaz ammoniac, et se convertit, sous l'influence de l'eau ou des bases solubles, en acide tartrélique, tartralique et tartrique cristallisé.

Acide pyrotartrique liquide.

Synonyme : acide pyroracémique.

Formule de l'acide anhydre : $C_6\ H_6\ O_5$. Symbole $= p\ \overline{R}$ (Berzélius).

Formule de l'hydrate : $C_6\ H_6\ O_5,\ H_2\ O = p\ \overline{R} + aq.$

Ce corps se forme par la distillation sèche de l'acide tartrique et de l'acide paratartrique (racémique).

Pour le préparer, on soumet l'acide tartrique cristallisé dans une cornue tubulée et spacieuse à une température de 200°, à l'aide d'une lampe à esprit de vin. La masse entre en fusion et se boursoufle bientôt considérablement; elle déborderait même si l'on n'avait pas soin de l'agiter de temps à autre, en introduisant une baguette par la tubulure de la cornue. Il passe enfin un liquide acide et pesant, possédant à un haut degré l'odeur du vinaigre, tandis qu'il se dégage de l'acide carbonique. Dès que le

produit distillé commence à être coloré, on arrête la distillation. Le résidu dans la cornue est alors sirupeux, d'une teinte noir foncé ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'eau et les alcalis. Si on continue à le chauffer, il se produit des gaz inflammables et une huile empyreumatique colorée.

Le produit distillé sent l'acide pyroligneux ; il possède une couleur jaune et une consistance épaisse. On l'introduit dans une cornue, et on le soumet, au bain-marie, à une nouvelle distillation ; il passe alors un mélange d'acide acétique et d'acide pyrotartrique, tandis qu'un sirop brun foncé, dans lequel se forment quelquefois des cristaux, reste dans la cornue. Par une addition d'eau, ce sirop se trouble en déposant une matière résinoïde.

On obtient l'acide pyrotartrique à l'état de pureté, en décomposant le pyrotartrate de plomb, délayé dans l'eau, par l'hydrogène sulfuré ; le liquide séparé du précipité et évaporé dans le vide sur de l'acide sulfurique, fournit un sirop épais, légèrement coloré, inodore à froid, et qui dégage l'odeur de l'acide hydrochlorique lorsqu'on vient à le chauffer. Sa saveur est franchement acide et d'un arrière-goût amer. Il se mêle avec l'eau, l'alcool et l'éther en toutes proportions. Il ne paraît pas pouvoir être distillé ou évaporé sans se décomposer en partie, en laissant constamment un résidu brun résinoïde.

Pyrotartrates.

Dans les pyrotartrates, l'eau d'hydrate de l'acide est remplacée par un équivalent d'oxide métallique.

Ces sels cristallisent en partie et ne s'obtiennent que difficilement à l'état pur.

Lorsqu'on sature l'acide pyrotartrique par des alcalis ou par d'autres bases énergiques, le mélange prend une teinte jaune ou brune, due à une certaine décomposition de l'acide.

Beaucoup de pyrotartrates solubles cristallisent lorsqu'en les préparant on a soin d'éviter l'échauffement ; mais ils perdent cette propriété si on les fait bouillir et qu'on les évapore ; dans ce cas on les obtient sous forme de masses gommeuses. Si on empêche l'évaporation et qu'on laisse refroidir la solution d'un sel

cristallisable, faite à l'ébullition, on l'obtient de nouveau à l'état cristallisé.

Chauffés à 100°, les pyrotartrates secs jaunissent sans perdre de poids. L'acide sulfurique concentré n'en déplace que difficilement l'acide pyrotartrique; si l'on distille le mélange, il passe de l'acide acétique et de l'acide pyrotartrique, et à une température plus élevée, ce dernier s'altère lui-même.

La plupart des pyrotartrates à base de terres ou d'oxides métalliques se dissolvent dans les alcalis caustiques et carbonatés; ils sont peu solubles dans l'alcool et ne se dissolvent pas dans l'éther.

La solution aqueuse des pyrotartrates est colorée en rouge foncé par les sels de protoxide de fer. Lorsqu'on introduit dans une solution concentrée un fragment de sulfate de cuivre, il s'y produit un précipité blanc.

L'acide pyrotartrique forme des sels acides, qui se présentent, à l'état sec, sous la forme d'une masse gommeuse et incolore, rougissant le tournesol et ne possédant qu'une très faible saveur acide. Beaucoup d'entre eux, surtout ceux qui sont insolubles à l'état neutre, sont décomposés par l'eau, quelques-uns même par l'alcool. Les sels acides à base d'alcali n'en sont pas altérés.

Pyrotartrate d'oxide d'éthyle. — Formule : $C_5 H_6 O_3, C_4 H_{10} O = p \bar{R}, Ae O$ (Malaguti).

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution d'une partie d'acide pyrotartrique dans deux parties d'alcool, maintenue à une douce chaleur, on obtient un liquide qui, par l'addition de l'eau, dépose une grande quantité de pyrotartrate d'oxide d'éthyle. On le purifie de l'acide libre en le lavant avec de l'eau et le mettant en digestion avec de l'oxide de plomb.

Ce sel constitue un liquide incolore, d'une odeur aromatique rappelant celle de l'acore et d'une saveur âcre et amère. Il ne se mêle pas avec l'eau; sa densité est de 1,016 à 15°. Il bout à 218° sous la pression de 750^{mm}, en se décomposant (Malaguti).

Pyrotartrate de plomb. — Formule du sel séché à 100° : $p \bar{R} Pb O + aq$ (Berzélius).

On prépare ce sel en mélangeant de l'acide pyrotartrique avec

de l'acétate neutre de plomb ; il se dépose alors, au bout de quelque temps, sous la forme d'une poudre grenue, blanche ; et si les liqueurs sont bien concentrées, le tout se prend en masse. On le purifie de l'eau-mère qui y adhère, par des lavages répétés. Il faut le sécher à l'abri de la chaleur.

Il constitue une poudre blanche, légère, peu soluble dans l'eau ; il jaunit à 100° sans perdre de poids. A 120°, il perd son eau de cristallisation en brunissant. Lorsqu'on décompose par du carbonate de soude le sel coloré, il donne du carbonate de plomb couleur citron et un sel de soude également jaune, qui, dans cet état, représente la modification gommeuse du pyrotartrate de soude.

Si l'on traite ce sel de plomb neutre par de l'ammoniaque diluée, on obtient un sel basique de la composition :

$$p\bar{R},\ 3\ Pb\,O,\ aq.$$

Pyrotartrate d'argent. — Formule : $p\ \bar{R},\ Ag\ O$ (Berzélius).

Ce sel se dépose sous forme de lamelles cristallines, lorsqu'on sature de l'acide pyrotartrique par de l'oxide d'argent récemment précipité et humide. En redissolvant le mélange dans l'eau bouillante et filtrant, on obtient, par le refroidissement, des cristaux parfaitement purs.

Ils ressemblent beaucoup à l'acide borique par leur aspect extérieur ; ils sont doux au toucher, comme le talc. Exposés aux rayons solaires, ils brunissent. On peut les chauffer à 100° sans qu'ils jaunissent. Ils sont peu solubles dans l'eau froide ; par l'évaporation, leur dissolution s'altère.

Lorsqu'on dissout dans l'eau un pyrotartrate de la modification gommeuse, et qu'on y ajoute du nitrate d'argent, on obtient des flocons blancs qui ne présentent aucun indice de cristallisation, se dissolvent mieux dans l'eau bouillante que dans l'eau froide et résistent moins bien à la chaleur que le premier sel d'argent. Quand on fait bouillir leur dissolution, elle jaunit en déposant de l'argent métallique.

Les solutions de *protochlorure* et de *deutochlorure de platine* ne sont point troublées par l'acide pyrotartrique ni par les pyrotartrates. Le *perchlorure d'or* au contraire en est complétement réduit, à la température de l'ébullition.

Acide pyrotartrique solide.

Formule de l'acide anhydre : $C_8\ H_6\ O_3$. Symbole $= p\ \bar{T}$.

Formule de l'hydrate : $C_8\ H_6\ O_3,, H_2\ O = p\ \bar{T}, aq$ (PELOUZE).

Cet acide se forme en petite quantité par la distillation de l'acide tartrique; on l'obtient en plus grande proportion en distillant du tartrate acide de potasse (WENISELOS).

Pour le préparer, on remplit de crème de tartre une cornue en verre, aux deux tiers, et l'on distille; on évapore au bain-marie le produit acide et coloré, jusqu'à cristallisation; l'acide pyrotartrique solide se dépose alors par le refroidissement. On traite ensuite l'eau-mère par un peu d'acide nitrique fumant, pour détruire la petite quantité de matières huileuses qu'elle renferme; et après avoir évaporé au bain-marie l'acide libre, on fait cristalliser de nouveau.

Ce corps cristallise en prismes obliques à base rhombe, blancs et doués d'une saveur acide, analogue à celle de l'acide succinique. Il fond entre 107 et 110° et entre en ébullition vers 140° ou 150° en se volatilisant. Chauffé sur une lame de platine, il s'évapore sans donner de résidu; quand on le chauffe dans une cornue, il laisse un peu de charbon. Il se dissout facilement dans trois parties d'eau, de même il est soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique n'agit pas sur lui à froid, mais il le décompose au contraire à chaud. Lorsqu'on le chauffe avec de l'acide nitrique, il s'y dissout d'abord; si l'acide nitrique est bien concentré, il en est décomposé.

L'acide hydrochlorique n'altère point l'acide pyrotartrique.

Les solutions de chaux, de baryte, de chlorure de calcium et de nitrate de plomb n'en sont pas précipitées. L'acétate de plomb, mélangé avec cet acide, produit, au bout de quelque temps, des aiguilles blanches peu solubles de pyrotartrate de plomb (WENISELOS).

Les observations de GRUNER sont en contradiction avec les faits que nous venons de mentionner. Ce savant obtint l'acide pyrotartrique solide en distillant de la crème de tartre, saturant le produit par du carbonate de baryte et précipitant à froid le

liquide par de l'alcool. Après avoir été bien lavé, le précipité fut décomposé avec précaution par de l'acide sulfurique étendu, et le nouveau liquide fut évaporé à cristallisation. C'est ainsi que se produisirent des prismes quadrangulaires, incolores, ou des feuillets groupés en étoiles, d'une saveur acide agréable, entrant en fusion à 100° et perdant 8 pour cent d'eau à cette température. Leur solution évaporée aux rayons solaires se transforma en partie en une masse jaune et gommeuse ; la solution étendue subit à la longue une métamorphose semblable. Chauffés avec de l'acide nitrique, ces cristaux se décomposèrent en dégageant l'odeur des amandes amères ; enfin en distillant le mélange, GRUNER obtint un liquide renfermant de l'acide cyanhydrique.

D'après l'analyse de GRUNER, l'acide pyrotartrique s'exprime par $C_4\ H_6\ O_4$; il forme, selon lui, des sels doubles à base de baryte et de potasse, de baryte et de soude, d'oxide de plomb et d'ammoniaque. Le chlore le transforme en un acide qui se rapproche par ses réactions de l'acide citrique.

Pyrotartrates de l'acide solide.— Les résultats de PELOUZE, de GRUNER et de WENISELOS, sur les propriétés de ces pyrotartrates, sont tellement divergents, qu'il est impossible de les faire accorder entre eux. D'après WENISELOS, l'acide pyrotartrique forme de préférence des sels acides qui cristallisent, et des sels neutres incristallisables. Suivant PELOUZE le sel de plomb s'exprime par : $C_8\ H_6\ O_3$, *Pb* O. Selon WENISELOS, le sel acide à base de potasse est représenté par la formule : $2\ C_8\ H_6\ O_3 +$ KO, H_2 O. (Voir : *Annal. de chimie et de phys.* T. 56, p. 297 ; *Annal. der Pharm.* T. 15, p. 151 ; *Trommsdorff's N. Journal,* XXIV, p. 55.)

Acide nouveau, formé par la décomposition de l'acide tartrique.

REIMANN et NOELLNER ont eu occasion d'observer dans une fabrique de Pforzheim (grand-duché de Bade), qu'une eau-mère de tartre, contenant une grande quantité de matières étrangères, et qui avait été abandonnée à elle-même pendant l'été, dégageait, par l'addition de l'acide sulfurique, une odeur

très forte d'acide acétique. En essayant d'en séparer l'acide acétique, ils obtinrent un liquide acide, présentant l'odeur et toutes les propriétés de l'acide acétique, mais différant de celui-ci par la forme et la composition des sels. Le sel neutre à base de plomb, évaporé à consistance sirupeuse, cristallise difficilement et forme des végétations de l'aspect des choux-fleurs ; le sel basique au contraire s'obtient facilement en octaèdres réguliers, transparents, assez gros, qui fondent dans leur eau de cristallisation déjà par la chaleur de la main, et donnent un squelette de sel anhydre et une solution saturée de sel hydraté. Les cristaux de sel basique renferment 35 pour cent d'oxide de plomb et 42,8 pour cent d'eau de cristallisation.

Les combinaisons de ce nouvel acide avec les autres bases diffèrent également des acétates; ainsi le sel d'argent contient 61,3 pour cent d'oxide d'argent et constitue des aiguilles déliées, tandis que l'acétate de plomb renferme 70 pour cent d'oxide d'argent et cristallise en feuillets aplatis et brillants.

Les chimistes qui ont trouvé, cet acide l'étudient en ce moment; leurs recherches décideront bientôt si c'est en effet un acide particulier ou un mélange d'acide acétique et d'une autre matière.

Acide paratartrique.

Synonyme : *acide racémique.*

Formule de l'acide anhydre : $C_4\ H_4\ O_5 = \bar{R}$; il renferme la moitié du nombre des atomes de l'acide tartrique.

Formule de l'acide cristallisé : $R + 2\ aq.$

Formule de l'acide séché à 100° : $\bar{R} + 2\ aq.$

Cet acide, découvert par Kestner à Thann, a été décrit d'abord par John sous le nom d'*acide thannique*. Gay-Lussac et Berzelius en ont déterminé la composition. L'identité de sa composition avec celle de l'acide tartrique a suggéré à Berzélius ses premières idées sur cette classe particulière de corps, connus en chimie sous le nom de *substances isomériques*.

L'acide paratartrique ne forme pas de sel double analogue au sel de Seignette, et contenant à la fois de la potasse et de la

soude ; ce caractère le distingue de l'acide tartrique et permet de le considérer comme un acide monobasique.

Jusqu'à présent on n'a obtenu cet acide que comme produit accessoire dans la préparation de l'acide tartrique. Lorsqu'on évapore le liquide qui reste après la décomposition du tartrate de chaux par l'acide sulfurique, et qu'on le soumet à l'action d'un grand froid, il s'en sépare, bien avant que les cristaux d'acide tartrique se forment, des croûtes cristallines d'acide paratartrique, que l'on purifie aisément par des cristallisations réitérées.

Berzélius a proposé la méthode suivante pour la préparation de cet acide. On neutralise la crème de tartre ordinaire par du carbonate de soude, et on fait cristalliser le produit ; après que le sel de Seignette s'est déposé, on traite les eaux-mères par du chlorure de calcium, et le précipité que ce dernier occasionne, par de l'acide sulfurique, absolument comme nous l'avons indiqué pour la préparation de l'acide tartrique. L'acide paratartrique cristallise alors le premier, tandis que l'acide tartrique ne se dépose qu'après que la liqueur a acquis une consistance sirupeuse.

L'acide paratartrique cristallise en prismes obliques à base rhombe, parfaitement limpides et s'effleurissant à l'air sec. Il est sans odeur et possède une saveur forte et acide ; chauffé au-dessus de 200°, il fond en un liquide incolore, qui jaunit à une température plus élevée et fournit les mêmes produits que l'acide tartrique.

L'acide cristallisé renferme 2 atomes = 21,306 pour cent d'eau, dont la moitié se dégage à 100°. Il se dissout dans 5,7 parties d'eau à 15° C. (Walchner); il est moins soluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse et étendue se couvre à la longue de moisissures. Il précipite les solutions de nitrate de chaux, de sulfate de chaux et de chlorure de calcium. Le paratartrate de chaux, ainsi formé, se dissout dans l'acide chlorhydrique et en est précipité par l'ammoniaque. Ces réactions permettent de le distinguer aisément de l'acide tartrique.

Paratartrates.

Parmi les sels que l'acide paratartrique forme avec les bases, on ne connaît que ceux à base d'oxide d'éthyle et d'oxide de mé-

thyle, le sel acide à base de potasse, le sel de plomb, celui d'argent et enfin le sel à base d'oxide d'antimoine et de potasse.

Tous les paratartrates présentent exactement la même composition que les tartrates correspondants ; leurs propriétés sont jusqu'à présent peu connue.

Paratartrate acide d'oxide d'éthyle (acide paratartrovinique). — Formule : $2\,\overline{R}$, Ae O, H_2 O + *aq*. (GUERIN-VARRY). — Ce sel se prépare comme le tartrate correspondant. Il cristallise en prismes incolores, d'une saveur acide et d'un arrière-goût douceâtre ; il se comporte à l'air et dans l'eau absolument comme la combinaison correspondante de l'acide tartrique.

Il donne avec l'eau de chaux un précipité insoluble dans l'eau et dans un excès de paratartrate acide d'oxide d'éthyle, soluble au contraire dans l'acide nitrique. Dans l'eau de strontiane, il occasionne un précipité soluble dans un excès de paratartrate. Il précipite également la soude et la potasse ; les précipités sont peu solubles. Dans l'acétate de plomb il produit un précipité blanc.

La composition du *paratartrate d'oxide d'éthyle et de potasse* s'exprime par $2\,\overline{R}$, Ae O, K O + 2 *aq*.; celle du *paratartrate d'oxide d'éthyle* et de *baryte* par : $2\,\overline{R}$, Ae O, Ba O + 2 *aq*., et enfin celle du *paratartrate d'oxide d'éthyle et d'argent* par : $2\,\overline{R}$, Ae O, Ag O (GUÉRIN-VARRY).

Paratartrate acide d'oxide de méthyle (acide paratartrométhylique).—Formule : $2\,\overline{R}$, Me O, H_2 O + *aq*. (GUÉRIN-VARRY).— Ce sel dont la préparation et les propriétés sont identiques avec celles du tartrate correspondant, se distingue toutefois de ce dernier par les réactions qu'il donne avec l'eau de chaux et la soude. Dans l'eau de chaux, il produit un précipité insoluble dans un excès de paratartrate ; il ne trouble ni la soude caustique ni la soude carbonatée.

Le *paratartrate d'oxide de méthyle et de potasse* se compose de $2\,\overline{R}$, Me O, K O + *aq*.; celui à base *d'oxide de méthyle et de baryte*, de $2\,\overline{R}$, Me O, Ba O + *aq*.

Paratartrate de plomb.— La composition du sel sec est la même que celle du tartrate correspondant. Lorsqu'on verse de l'acétate de plomb dans une solution bouillante d'acide paratartrique jusqu'à ce que le précipité demeure permanent, et qu'on filtre le

mélange, il s'en sépare du paratartrate de plomb, à l'état de grains cristallins, qui décrépitent par la chaleur en perdant de l'eau.

Paratartrate d'antimoine et de potasse. — Il présente absolument les mêmes caractères que l'émétique ; aussi le prépare-t-on de la même manière. Cependant il en diffère par sa forme cristalline, car il se prend en aiguilles groupées concentriquement, ou en prismes à quatre pans et à base rhombe.

Si l'on évapore l'eau-mère d'où s'est déposé ce sel, on obtient des aiguilles raccourcies et très légères, qui séchées aux rayons solaires deviennent d'un blanc de lait.

Paratartrate d'argent. — Ses propriétés et sa composition se confondent avec celles du tartrate d'argent. On le prépare par le même procédé.

Les deux caractères qui distinguent essentiellement l'acide paratartrique de l'acide tartrique consistent en ce que le premier renferme un atome d'eau d'hydrate, plus un atome d'eau de cristallisation qu'il perd à une douce chaleur, tandis que l'acide tartrique ne contient pas d'eau de cristallisation et conserve son eau d'hydrate à la température de l'ébullition de l'eau, et enfin en ce que l'acide paratartrique a bien moins de tendance que l'acide tartrique à former des sels doubles.

Action de la chaleur sur l'acide paratartrique.

Suivant les expériences de Frémy, l'acide paratartrique se comporte absolument comme l'acide tartrique, sous l'influence d'une température à laquelle ne se forment pas encore des produits empyreumatiques. On obtient alors deux nouveaux acides dont l'un présente les propriétés et la composition de l'acide tartralique, et dont l'autre possède les propriétés, la composition et la capacité de saturation de l'acide tartrélique. A une température plus élevée, l'acide paratartrique fournit une matière qui, sous le rapport de ses propriétés, est identique avec l'acide tartrique anhydre ; par la distillation, il donne deux acides pyrogénés, dont l'un a été découvert par Berzélius et que nous avons décrit plus haut sous le nom d'*acide pyrotartrique liquide*.

ACIDE MALIQUE ET ACIDES CONGÉNÈRES.

Acide malique.

Formule de l'acide anhydre : $C_8 H_4 O_8$. Symbole $= \overline{M}$.

Formule de l'hydrate : $C_8 H_4 O_8 + 2\, aq$. Symbole $= \overline{M} + 2\, aq$.

L'acide malique forme des sels dits acides avec les oxides métalliques de la série magnésienne, tels que la magnésie, la chaux, l'oxide de zinc. On ne rencontre pas ce caractère dans les acides monobasiques, mais seulement dans les acides bibasiques ou polybasiques.

Cet acide est assez répandu dans la nature ; il se rencontre surtout dans le suc de beaucoup de fruits acides ou aigrelets et dans la sève d'autres parties végétales, où il est accompagné d'acide citrique et d'acide tartrique. C'est SCHÉELE qui le découvrit dans les pommes, de là vient aussi son nom. DONAVAN l'observa dans les baies du sorbier (*Sorbus aucuparia*), mais le prenant pour un acide particulier, il le désigna sous le nom d'*acide sorbique*, jusqu'à ce qu'enfin BRACONNOT démontrât l'identité de cet acide avec l'acide malique des pommes.

On prépare l'acide malique en décomposant le malate de plomb, délayé dans l'eau chaude, par un courant d'hydrogène sulfuré. Ce procédé est généralement en usage. Dès que le mélange renferme un excès d'hydrogène sulfuré, ce que l'on remarque aisément en agitant le liquide, on jette le sulfure de plomb sur un filtre, et on évapore le liquide filtré, d'abord à feu nu et ensuite au bain-marie, jusqu'à consistance de sirop.

L'acide malique hydraté se dépose d'une solution concentrée et abandonnée pendant quelque temps à un endroit chaud, sous forme de croûtes grenues d'une cristallisation confuse, et qui tombent en déliquescence à l'air humide. D'après PELOUZE, les cristaux séchés à 120° ne renferment point d'eau de cristallisation. Leur solution aqueuse possède une saveur fort acide ; lorsqu'elle

est impure, elle se décompose à la longue en devenant visqueuse et en se couvrant de moisissures. Elle réduit les sels d'or.

L'acide nitrique transforme l'acide malique en acide oxalique ; en prenant de l'acide nitrique bien concentré, on obtient ordinairement des cristaux d'acide fumarique (HAGEN).

L'acide sulfurique concentré le décompose à chaud en dégageant un gaz inflammable, ainsi qu'un liquide doué d'une saveur mordicante. L'alcool dissout l'acide malique sans résidu.

Lorsqu'on abandonne pendant quelque temps l'acide cristallisé dans un vase de verre ou de porcelaine à un endroit chauffé à 130° ou à 140°, il entre en fusion; mais au bout de quelque temps on voit se former dans le liquide des lamelles cristallines, dont la quantité augmente peu à peu, jusqu'à ce qu'enfin le tout se trouve transformé en une masse sèche ou en une bouillie épaisse remplie de cristaux. L'eau froide en extrait de l'acide malique non altéré. Cette nouvelle dissolution, évaporée à consistance sirupeuse et soumise au même traitement, se comporte de la même manière, c'est-à-dire qu'elle se convertit par l'action de la chaleur en une substance fort acide, peu soluble dans l'eau froide. Le corps qui prend ainsi naissance n'est autre chose que l'*acide fumarique*.

Si l'on introduit de l'acide malique dans une petite cornue qu'on emplit aux trois quarts, et qu'on soumet à l'action d'un feu très vif, il distille d'abord de l'eau, et plus tard un acide volatil et cristallisable ; à une certaine époque, le résidu bouillant qui se trouve dans la cornue se trouble et prend une consistance épaisse et visqueuse. Si on enlève alors le feu, la distillation continue encore pendant quelque temps, mais soudain le résidu se prend en une masse cristalline et sèche qui consiste également en acide fumarique. Plus on active la distillation de l'acide malique, plus la quantité d'acide volatil que l'on obtient est considérable.

Les phénomènes de décomposition que nous venons de rapporter, ont été plus particulièrement étudiés par PELOUZE. Ce savant a donné à l'acide volatil le nom d'*acide maléique*. Or, comme cet acide est bibasique, ainsi que le démontre la composition de son sel d'argent, il faut en conclure nécessairement que l'acide malique est aussi bibasique.

Malates.

La plupart des malates sont solubles dans l'eau; ceux qui y sont insolubles se dissolvent dans l'acide nitrique.

Les malates à base de potasse, de soude, d'ammoniaque et de protoxide de manganèse sont déliquescents et s'obtiennent difficilement à l'état cristallisé; les sels acides de ces bases cristallisent sous forme régulière.

Le malate de chaux et celui de baryte se transforment en fumarates sous l'influence d'une température élevée.

Lorsqu'on mélange une dissolution aqueuse d'acide malique avec du carbonate de chaux ou de baryte, les oxides de ces derniers sels se combinent avec l'acide malique, en cédant l'acide carbonique, sans que toutefois le liquide perde sa réaction acide, lors même qu'on le chauffe doucement avec un excès de ces bases. Il arrive souvent, dans la double décomposition des malates solubles par d'autres sels métalliques, qu'une certaine portion du sel métallique ou de sa base se précipite en même temps que le malate insoluble, de sorte qu'on obtient ainsi, le plus souvent, une combinaison double. Les malates à base de potasse, de soude et d'ammoniaque forment avec les malates métalliques insolubles des combinaisons doubles, qui se dissolvent dans les alcalis caustiques comme les tartrates correspondants; ainsi la présence de l'acide malique dans une solution de cuivre ou de fer empêche les oxides de ces métaux d'être précipités par les alcalis.

De tous les malates, il n'y a que celui de peroxide de fer qui se dissolve dans l'alcool.

L'eau de chaux neutralisée par de l'acide malique, reste limpide, à chaud et à froid; par l'évaporation de la solution concentrée, il se sépare du malate de chaux, à l'état cristallin, et qui se redissout dans l'eau bouillante. Cette manière d'être suffit pour distinguer l'acide malique d'avec les acides oxalique, tartrique, racémique et citrique. Un autre caractère, c'est la forme cristalline qu'acquiert le malate de plomb récemment précipité, lorsqu'il séjourne pendant quelque temps dans le liquide; le précipité est blanc,

d'abord caillebotteux ; mais peu à peu on voit s'y former, en partant du centre, des aiguilles nacrées, d'un grand éclat, qui remplissent enfin toute la masse.

Malate d'ammoniaque acide. — $\overline{M}$, Ad $H_4 O + H_2 O$ (J. L.). Pour préparer ce sel, il y a de l'avantage à employer le malate de plomb brut, tel qu'on l'obtient en précipitant par de l'acétate de plomb le suc des pommes, ou bien le suc des baies de sorbier, recueillies au commencement d'août, c'est-à-dire à l'époque où elles commencent à rougir. On délaie le précipité cristallin dans de l'eau que l'on porte à 60 ou à 70°, et l'on y ajoute de l'acide sulfurique dilué, jusqu'à ce qu'une petite portion du mélange, prise pour essai et séparée du sulfate plomb nouvellement formé, donne avec les sels de baryte un léger trouble, indice de la présence d'un excès d'acide sulfurique ; ensuite on y ajoute une petite portion de malate de plomb, de manière à neutraliser cet excès, et, après avoir fait bouillir pendant un quart d'heure, on filtre le liquide obtenu, qui est acide et d'un rouge foncé. Les eaux de lavage du sulfate de plomb en fournissent encore une certaine quantité. On réunit les liqueurs acides et on en réduit, par l'évaporation, le volume à la moitié. Ensuite on en fait deux parts égales; après en avoir saturé l'une par du carbonate d'ammoniaque, on y ajoute l'autre et on évapore à consistance sirupeuse. Par le refroidissement de la liqueur, il s'y forme, au bout de vingt-quatre heures, un dépôt abondant de gros cristaux, réguliers et colorés. L'eau-mère en fournit encore davantage. Après les avoir redissous dans l'eau bouillante, on les traite par du charbon convenablement lavé, jusqu'à ce que la dissolution soit incolore. Elle donne alors, par la concentration, des cristaux de malate d'ammoniaque acide, à l'état de parfaite pureté.

Il faut se garder d'introduire dans le liquide du fer ou des matières ferrugineuses, car elles colorent les cristaux, et cette coloration ne disparaît point par le charbon, ni par aucun autre moyen. Si la solution saline renferme du sulfate d'ammoniaque acide, une certaine quantité de malate refuse de cristalliser.

Le malate d'ammoniaque acide forme des cristaux parfaitement limpides, de la même forme que le cristal de roche; il se dissout

dans 8 parties d'eau froide. L'eau bouillante en dissout davantage. Il est insoluble dans l'alcool.

Malate d'oxide d'éthyle. — En distillant un mélange d'acide malique, d'alcool et d'acide sulfurique, Thénard obtint pour résidu une huile jaunâtre, plus pesante que l'eau. Lorsqu'on distille un mélange de malate d'ammoniaque acide, d'acide sulfurique et d'alcool jusqu'à ce que le résidu noircisse, il passe un produit doué d'une odeur fort agréable, et dont l'eau sépare une matière huileuse et éthérée. C'est du fumarate d'oxide d'éthyle. Ce corps se forme également lorsqu'on sature par du gaz hydrochlorique une solution d'acide malique dans l'alcool concentré et qu'on distille le tout jusqu'à siccité. Il reste alors un léger résidu noir. Dans cette distillation, il passe d'abord de l'alcool chargé d'acide hydrochlorique, ensuite un liquide acide, pesant et oléagineux, qui se dissout dans l'eau en grande partie, en laissant une huile pesante et éthérée. Le liquide éthéré n'est pas du malate d'oxide d'éthyle, mais c'est le fumarate de cette base (Hagen).

Malate de baryte. — $\overline{M}$, 2 Ba O + 4 *aq*. — Une dissolution de carbonate de baryte dans l'acide malique, faite à la température ordinaire, dépose, par l'évaporation spontanée, des lamelles minces et transparentes de malate de baryte neutre et hydraté, qui se dissout aisément dans l'eau froide. Le liquide où ces cristaux se sont formés présente une réaction fort acide.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de ce sel, saturée à froid, elle se trouble en déposant un précipité de sel anhydre, $\overline{M}$, 2 Ba O, lequel se redissout par une ébullition prolongée. Une dissolution acide de carbonate de baryte dans l'acide malique, dépose, par l'évaporation à chaud, ce sel anhydre, sous la forme d'une croûte cristalline, incolore et très peu soluble dans l'eau froide.

Malate de chaux. — L'acide malique forme avec la chaux un sel acide cristallisable et fort soluble dans l'eau chaude, ainsi qu'un sel neutre très peu soluble. Comme le sel acide sert à préparer le malate de plomb et que ce dernier, à son tour, est employé pour la préparation de l'acide malique, nous dirons quelques mots sur la manière dont il s'obtient avec le suc des baies de sorbier.

On recueille ce fruit au mois d'août, alors qu'il n'est pas encore mûr et qu'il présente à peine une teinte rose. On l'écrase dans un

mortier de fer, et, après en avoir exprimé le suc, on passe celui-ci au travers d'un linge et on le traite dans une bassine de cuivre par un lait de chaux étendu jusqu'à ce que le mélange commence à changer de couleur. La chaux en excès communique au suc une teinte vert foncé, presque noire. Cependant il ne faut pas en ajouter assez pour produire cette coloration, mais le liquide doit, au contraire, conserver une réaction légèrement acide et avoir une couleur brun-rouge. Si on le fait bouillir alors, il se précipite une grande quantité de malate de chaux neutre, cristallin et grenu, que l'on retire peu à peu du mélange à l'aide d'une écumoire. Dès qu'il ne s'en dépose plus, on ajoute une nouvelle portion de lait de chaux, en observant les mêmes précautions, et on procède comme précédemment. On obtient ainsi une nouvelle quantité de malate de chaux.

On lave ce sel à l'eau froide et on l'introduit encore humide, dans un mélange bouillant de 1 partie d'acide nitrique et de 10 parties d'eau, de manière à le dissoudre. Par le refroidissement, la solution concentrée dépose une quantité copieuse de cristaux incolores et réguliers de malate de chaux acide. On les purifie en les dissolvant dans l'eau bouillante, et rarement il est nécessaire de compléter la purification par l'emploi du charbon. Ensuite on sature l'eau-mère nitrique par de la craie et on l'évapore convenablement. De cette manière elle fournit une nouvelle quantité de malate de chaux neutre, que l'on traite comme précédemment. Le suc des baies de sorbier non mûres donne près de 12 pour cent de malate de chaux acide, qui renferme 6,474 d'acide malique hydraté, 13,67 de chaux et 21,5 d'eau de cristallisation.

Les baies mûres sont loin d'être aussi avantageuses pour la préparation du malate de chaux ; il faut donc les employer quand elles sont à peines roses. Lorsqu'elles sont trop avancées dans la maturation, il faut les traiter par de l'acétate de plomb.

La composition du malate de chaux acide, à l'état cristallisé, se représente par la formule :

$$\overline{M}, \left.\begin{matrix} Ca\ O \\ H_2\ O \end{matrix}\right\} + 6\,aq.$$

A 100°, les cristaux perdent 2 at. d'eau; et à 185°, 4 atomes, en devenant :

$$\overline{M}, \left.\begin{matrix} Ca\ O \\ H_2\ O \end{matrix}\right\}$$

Les cristaux sont transparents et incolores; ils se dissolvent dans 20 parties d'eau froide, et dans un poids égal au leur d'eau bouillante.

En saturant l'acide malique par du carbonate de chaux, on obtient une solution acide, qui, portée à l'ébullition, se prend en une bouillie cristalline de sel neutre et anhydre :

$$\overline{M},\ 2\ Ca\ O.$$

Ce sel est peu soluble dans l'eau; sa solubilité n'est point augmentée par une addition d'acide malique.

Lorsqu'on neutralise du lait de chaux par de l'acide malique et qu'on abandonne la solution dans le vide, il s'y produit de belles lames brillantes, très solubles dans l'eau. Elles contiennent, pour 1 atome de chaux, 2 atomes d'eau, dont la moitié se dégage à 150°, en privant ainsi le sel de sa solubilité; à 200°, le sel devient anhydre. Lorsqu'on chauffe sa solution concentrée, on obtient pour précipité le sel décrit en premier lieu.

Quand on neutralise une dissolution de malate de chaux acide par du carbonate de potasse, de soude ou d'ammoniaque, on obtient par l'évaporation un sel bien cristallisé, qui ne renferme ni potasse, ni soude, ni ammoniaque; c'est un malate neutre de chaux contenant 5 atomes d'eau. A 100°, les cristaux perdent 1 atome d'eau; à 150°, ils deviennent anhydres (HAGEN).

Malate de magnésie. — $\overline{M}$, 2 Mg O + 10 *aq.* — Il forme des cubes transparents, qui se desagrègent à l'air. Il se dissout dans 28 ou 29 parties d'eau froide, et dans une moindre quantité d'eau bouillante. A 120°, il perd 8 atomes d'eau.

Le malate de magnésie acide cristallise très bien en prismes aplatis à six pans; il est composé d'après la formule : $\overline{M}$, Mg O, H_2 O + 3 *aq.* A 100°, il perd 2 atomes d'eau de cristallisation (HAGEN).

Malate de plomb. — $\overline{M}$, 2 Pb O + 6 *aq.* (PELOUZE) — Lorsqu'on mélange une solution de malate acide d'ammoniaque ou

de chaux avec de l'acétate de plomb, il se produit un précipité caillebotteux, d'un blanc éclatant et contenant de l'ammoniaque ou de la chaux. Abandonné pendant quelque temps dans l'acétate de plomb employé en excès, à une température modérée, il perd la chaux ou l'ammoniaque qu'il renferme, en se transformant en aiguilles quadrilatères, groupées autour d'un centre commun, parfaitement blanches, diaphanes, et d'un éclat soyeux. Ces cristaux constituent le sel de plomb neutre, à 6 atomes d'eau de cristallisation, que l'on peut complétement expulser à une température élevée.

On ne connaît point de malate de plomb acide.

Le sel neutre fond dans l'eau bouillante en une masse transparente et poisseuse ; il est très peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. La solution aqueuse le dépose, par le repos et lorsqu'elle est concentrée, sous la forme d'aiguilles allongées, blanches et brillantes. Il est très soluble dans l'acide nitrique.

Dans la préparation du malate d'ammoniaque acide, on emploie souvent le sel de plomb impur, tel qu'on l'obtient en précipitant par de l'acétate de plomb le suc des pommes ou des baies de sorbier.

Malate de zinc. — $\overline{M}$, 2 Zn O + 6 *aq*. — Le sel neutre cristallise en prismes droits tétragones, raccourcis, terminés par un sommet dièdre, durs, transparents et d'un grand éclat. A froid, il se dissout difficilement dans l'eau ; il en exige 10 parties à la température de l'ébullition. Dans ce dernier cas, il reste une poudre blanche, qui, suivant Braconnot, renferme 48,11 pour cent d'oxide de zinc. Une solution concentrée et bouillante de carbonate d'oxide de zinc dans de l'acide malique aqueux se prend par le refroidissement en une gelée transparente, qui se change peu à peu en une poudre cristalline d'un sel basique, renfermant 44 à 44,6 pour cent d'oxide de zinc. Il contient, d'après l'analyse, pour 3 atomes d'acide, 8 atomes d'oxide de zinc et 6 atomes d'eau. A 200°, il perd 8 atomes d'eau, et se change en partie en fumarate d'oxide de zinc. Le sel neutre perd à 100° la moitié, et à 140° la totalité de son eau de cristallisation.

Le malate de zinc acide :

$$\overline{M}, \left.\begin{matrix} Zn\ O \\ H_2\ O \end{matrix}\right\} + 3\ aq$$ (BRACONNOT, HAGEN).

cristallise en octaèdres à base carrée, et est plus soluble dans l'eau que le sel neutre. Par la fusion, il perd 2 atomes d'eau.

Malate de cuivre. — Le carbonate de cuivre se dissout en grande quantité dans l'acide malique aqueux en donnant une belle dissolution verte, qui, évaporée dans le vide à 40 ou à 50°, fournit des cristaux verts, fort réguliers; l'eau-mère où ils se déposent est très acide et à peine colorée. Les cristaux se dissolvent aisément dans l'eau froide; séchés dans le vide sur de l'acide sulfurique, ils bleuissent en perdant de l'eau. Lorsqu'on fait bouillir leur solution concentrée, elle s'épaissit, en déposant une poudre verte insoluble dans l'eau et les acides. Si l'on ajoute de l'alcool à leur solution aqueuse, il se sépare un sel vert-bleuâtre, qui, à l'état sec, se redissout aisément dans l'eau; par l'ébullition, ce sel se transforme dans l'autre sel insoluble.

Voici les formules de ces divers composés :

Sel cristallisé : $\overline{M}, 3\ Cu\ O + 6\ aq$.

Sel insoluble : $\overline{M}, 3\ Cu\ O + 4\ aq$.

Sel précipité par l'alcool : $\overline{M}, 3\ Cu\ O + 5\ aq$.

HAGEN a obtenu un malate de cuivre acide en saturant à froid de l'acide malique par de l'hydrate d'oxide de cuivre et en évaporant la dissolution à 30' ou à 40°. La couleur de la dissolutionet celle des cristaux est d'un bleu de cobalt magnifique; les cristaux sont volumineux et très réguliers. La formule du sel cristallisé est : $\overline{M}, Cu\ O, H_2\ O + 2\ aq$. A 100°, il perd 2 atomes d'eau de cristallisation.

Malate d'argent. — $\overline{M}, 2\ Ag\ O$. — Précipité pulvérulent, anhydre, d'une couleur blanche et éclatante, soluble dans l'acide malique, l'acide nitrique et l'eau bouillante.

Malate de potasse et d'antimoine. — Cristaux réguliers, dont la composition n'a point été examinée.

Acide maléique.

Formule de l'acide anhydre : $C_4\ H_4\ O_3$ (PELOUZE et J. L). Symbole : $\overline{Ma}$.

Formule de l'acide hydraté : $C_8 H_4 O_6 + 2 H_2 O$. Symb. : $\bar{M}a + 2\ aq$.

Cet acide, dont nous avons déjà rapporté le mode de formation, a été découvert par PELOUZE; jusqu'ici on ne l'a pas trouvé dans la nature. L'acide équisétique, qu'on avait confondu avec lui, ne donne pas d'acide fumarique par l'action de la chaleur; mais il se comporte exactement comme l'acide aconitique qui, du reste, est identique avec lui.

Le produit acide et cristallin qu'on obtient par la distillation brusque de l'acide malique se dissout ordinairement dans l'eau, qui passe en même temps dans le récipient. Par l'évaporation de la solution au bain-marie, il cristallise à l'état de pureté. Si l'on outrepasse le point où le résidu qui se trouve dans la cornue, se concrète par suite de la cristallisation de l'acide fumarique nouvellement formé, le produit de la distillation est souillé de liquides empyreumatiques.

L'hydrate d'acide maléique s'obtient, par l'évaporation de sa solution concentrée, en lamelles incolores et transparentes, ou en prismes obliques à base rhombe. Par l'évaporation spontanée de sa solution, il s'effleurit sur les bords du vase en végétations de l'aspect de choux-fleurs. Il est fort soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; sa solution est acide, d'un arrière-goût nauséabond et légèrement métallique.

Le caractère principal qui distingue l'acide maléique de l'acide aconitique, avec lequel il a du reste beaucoup de ressemblance, c'est la manière dont il se comporte sous l'influence de la chaleur. Distillé brusquement, il se décompose en eau et en une matière blanche et volatile, fusible à 57°, bouillant à 176°, et présentant la composition de l'acide maléique anhydre (PELOUZE). Quand on chauffe cette matière au-dessus de son point d'ébullition, elle se décompose en brunissant et en donnant des gaz inflammables, ainsi qu'un résidu de charbon.

L'acide maléique hydraté, maintenu en fusion pendant quelque temps, présente absolument les mêmes phénomènes que l'hydrate d'acide malique; la masse liquide se transforme peu à peu en une bouillie cristalline d'acide fumarique hydraté, d'où l'on peut extraire, par des lavages à l'eau, l'acide maléique non altéré.

La composition de l'acide maléique est telle qu'en y ajoutant les éléments de 2 atomes d'eau, on a celle de l'acide malique, ce qui rend parfaitement compte de la réaction en vertu de laquelle l'acide maléique se produit.

Maléates.— Les maléates à base d'alcali sont très solubles dans l'eau et cristallisent difficilement.

L'eau de chaux n'est point troublée par l'acide maléique ; l'eau de baryte donne avec lui un précipité blanc, qui se transforme peu à peu en lamelles cristallines, solubles dans l'eau pure.

Un mélange de maléate de potasse et de chlorure de calcium dépose, au bout de quelques jours, des aiguilles cristallines fort peu solubles dans l'eau.

Dans l'acétate de plomb, l'acide maléique occasionne la formation d'un précipité caillebotteux, qui est le maléate de plomb hydraté : $\overline{Ma}$, 2 Pb O + 3 aq. (PELOUZE). Ce sel, abandonné pendant quelque temps dans le liquide, se transforme en feuillets micacés. En mélangeant ensemble des solutions concentrées d'acide maléique et d'acétate de plomb, on obtient une masse gélatineuse et transparente, qui finit également par se convertir en feuillets cristallins.

Les maléates solubles produisent dans les sels d'argent un précipité blanc, qui déflagre quand on le chauffe à l'état sec. En séjournant dans le mélange, ce précipité se transforme en une poudre cristalline, d'un aspect grenu, et ayant pour composition : $\overline{M}$, 2 Ag O. Une solution d'acide maléique, de concentration moyenne, mélangée avec une solution de nitrate d'argent, produit, au bout de quelque temps, des aiguilles de sel acide blanches, déliées et brillantes :

$$\overline{M}, \left.\begin{matrix} Ag\ O \\ H_2\ O \end{matrix}\right\}. \text{ (J.-L.).}$$

Acide fumarique.

Formule de l'acide anhydre : $C_4\ H_2\ O_3$. Symb. : $\overline{Fu}$.

Formule de l'hydrate : $C_4\ H_2\ O_3 + H_2\ O$. Symb. : $\overline{Fu} + aq$.

Cet acide a été obtenu d'abord par LASSAIGNE comme produit de la distillation de l'acide malique, et analysé par PELOUZE.

WINKLER l'a découvert plus tard dans la fumeterre (*Fumaria officinalis*), et SCHOEDLER dans le lichen d'Islande. Enfin DEMARÇAY a démontré l'identité de l'acide qu'on retire de la fumeterre avec celui qui se produit par la décomposition de l'acide malique.

Nous avons vu précédemment que l'acide malique se transforme en acide fumarique lorsqu'on le chauffe à quelques degrés au-dessus de son point de fusion. L'acide malique donne, dans ces circonstances, une masse de cristaux confus, qu'on purifie par des lavages à l'eau froide.

L'acide fumarique se produit également lorsqu'on expose à une température élevée les malates à base d'alcali.

Pour extraire l'acide fumarique de la fumeterre, on fait bouillir le suc de cette plante, et, après l'avoir passé au filtre, on le précipite par de l'acétate de plomb. Il se forme ainsi du fumarate de plomb que l'on décompose par de l'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on laisse en digestion du lichen d'Islande avec du lait de chaux dilué, pendant quelques jours, on obtient un liquide qui renferme également de l'acide fumarique. On exprime d'abord le mélange; puis, après avoir évaporé à moitié le liquide alcalin, on l'aiguise par un peu d'acide acétique et l'on y ajoute assez d'acétate de plomb basique pour que le précipité rouge-brun qui se forme d'abord, et qui n'est autre chose que la matière colorante du lichen, blanchisse légèrement. Pendant cette opération il faut maintenir le liquide en ébullition. On jette ensuite le mélange sur un filtre. Par le refroidissement, le liquide filtré dépose du fumarate de plomb à l'état d'aiguilles brillantes, blanches ou légèrement brunâtres. On délaie ces cristaux dans l'eau bouillante pour les décomposer par un courant d'hydrogène sulfuré. L'acide fumarique que l'on obtient ainsi est coloré; pour le purifier, on n'a qu'à dissoudre à chaud les cristaux dans l'acide nitrique et abandonner de nouveau le liquide à cristallisation.

L'acide fumarique se présente sous la forme de lamelles très fines, micacées et incolores; dans une solution aqueuse il se dépose à l'état de végétations de l'aspect des choux-fleurs. Sa saveur est légèrement acide.

Il se dissout dans 200 parties d'eau froide; il est plus soluble à chaud, ainsi que dans l'alcool. De même, il est fort soluble

dans l'acide nitrique bouillant d'où il cristallise sans altération.

Lorsqu'on le chauffe dans une cornue, une petite portion se sublime, mais la plus grande partie se décompose en laissant du charbon. Chauffé à l'air sur une lame de platine, il se volatilise au contraire sans laisser de résidu.

Fumarates. — Avec la soude et la potasse, l'acide fumarique forme des sels très solubles que l'on obtient cristallisés.

Le fumarate d'ammoniaque acide cristallise en prismes allongés et transparents, dont la composition se représente par $2\,\bar{F}$, Ad $H_4\,O + aq$.

Les fumarates à base de chaux, de baryte et de strontiane sont peu solubles.

Le fumarate de plomb cristallise de sa solution aqueuse en aiguilles fines et brillantes. Les fumarates à base d'alcali donnent avec l'acétate de plomb un abondant précipité qui se prend peu à peu en une masse cristalline. Le sel de plomb cristallisé présente exactement la même composition que le maléate à même base.

D'après Hagen, on obtient l'*éther fumarique* en saturant par du gaz hydrochlorique une solution d'acide fumarique dans l'alcool et distillant à siccité. Il passe d'abord de l'acide hydrochlorique et de l'alcool, puis, vers la fin, l'éther fumarique distille à l'état d'un liquide plus pesant que l'eau et doué d'une odeur légèrement aromatique.

Fumaramide.

Formule : $C_4\,H_2\,O_2 + Ad$ (Hagen).

On obtient ce corps en abandonnant à lui-même, à la température ordinaire et dans un flacon bouché, un mélange d'éther fumarique et d'ammoniaque aqueuse ; l'éther se transforme alors peu à peu en fumaramide.

C'est une poudre amorphe, d'un blanc éclatant et presque insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool. Elle se dissout dans l'eau chaude par une ébullition prolongée ; la dissolution n'agit pas sur les couleurs végétales et n'est point précipitée par les sels métalliques. Les alcalis et les acides exercent sur elle la même action que sur les autres amides.

Chauffée seule, la fumaramide se décompose en dégageant de l'ammoniaque et en laissant un résidu charbonneux.

ACIDE QUINIQUE ET SES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION.

Acide quinique.

Formule de l'acide contenu dans le sel de plomb basique : $C_7\ H_8\ O_4$.

Formule de l'acide contenu dans le sel de cuivre basique : $C_7\ H_{10}\ O_5$.

Formule de l'acide cristallisé : $C_7\ H_{12}\ O_6$.

L'acide quinique a été découvert en 1790 par HOFFMANN. Plusieurs chimistes l'ont examiné, et parmi eux nous citerons HENRY et PLISSON, BAUP, J. L., et WOSKRESENSKY. Ce dernier en a définitivement fixé la composition.

Pour préparer l'acide quinique, on chauffe doucement, pendant quelques heures, un mélange de 6 $^1/_2$ parties de quinate de chaux cristallisé, 1 partie d'acide sulfurique concentré et 10 parties d'eau. On décante ensuite le liquide qui surnage le sulfate de chaux produit dans cette opération, et on y ajoute de l'alcool, de manière à précipiter la portion de sulfate restée en dissolution. Enfin on évapore à un feu modéré la dissolution limpide jusqu'à consistance de sirop, et on l'abandonne à elle-même. L'acide quinique cristallise alors en cristaux assez volumineux, dérivés d'un prisme à base rhombe. Ils sont incolores et transparents, ressemblent beaucoup à l'acide tartrique, et ne s'altèrent point à l'air.

L'acide quinique se dissout dans 2 parties d'eau bouillante ; il est également fort soluble dans l'alcool de 1,637.

PELLETIER et CAVENTOU ont obtenu, par la distillation sèche de l'acide quinique, un acide cristallin et volatil, occasionnant dans les sels de sesquioxide de fer un précipité d'une belle couleur verte. Cet acide n'a pas encore été étudié.

Quinates.

L'acide quinique diffère de tous les autres acides organiques,

par la constitution de ses sels. Il en forme quatre séries qui ont été examinées par WOSKRESENSKY. Ce chimiste a analysé un sel de plomb dans lequel 2 atomes d'eau de l'acide cristallisé sont remplacés par 2 atomes d'oxide de plomb, et qui par conséquent ne peut pas être considéré comme un sel basique ; l'acide quinique serait d'après cela un acide bibasique :

$$C_7\ H_8\ O_4 + 2\ H_2\ O,$$

dont la composition correspond à celle de ce sel de plomb :

$$C_7\ H_8\ O_4 + 2\ Pb\ O.$$

De même, le quinate de cuivre basique se représenterait par la formule :

$$C_7\ H_8\ O_4 + \left\{ \begin{matrix} Cu\ O \\ H_2\ O \end{matrix} \right.$$

Mais l'examen du sel d'argent et du sel de chaux conduit à de tout autres rapports. Ainsi le quinate de chaux séché à 120° contient, pour 1 équivalent de chaux, une quantité d'acide qui correspond à la formule $C_{14}\ H_{22}\ O_{11}$; le sel d'argent possède une composition semblable : $C_{14}\ H_{22}\ O_{11} + Ag\ O$. Ces deux sels sont fort solubles dans l'eau et leur solution est parfaitement neutre.

Il est possible que dans les sels de plomb et de cuivre dont nous venons de parler, l'acide quinique ait subi une certaine altération. Peut-être en se combinant avec une quantité de base plus grande que celle qui est renfermée dans le sel d'argent, cet acide éprouve-t-il la même modification à laquelle l'acide métaphosphorique et l'acide pyrophosphorique sont sujets, sous l'influence simultanée de la chaleur et d'un excès de base.

Tous les quinates, à l'exception du sel de plomb à 2 atomes d'oxide de plomb, sont solubles dans l'eau ; l'alcool les précipite de leur dissolution aqueuse. Par la calcination, ils laissent un charbon volumineux.

En comparant la composition de l'acide quinique contenu dans le sel de plomb avec celle de l'acide gallique sec, on remarque une certaine relation entre ces deux acides : ils renferment en effet un même nombre d'atomes. L'acide gallique qui est $C_7\ H_6\ O_5$ peut être considéré comme de l'acide quinique dans

lequel 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent d'oxigène.

D'après BERZÉLIUS, l'acide quinique se rencontre, comme l'acide gallique, dans l'aubier de beaucoup d'arbres.

Quinate de chaux. Ce sel se trouve tout formé dans tous les quinquinas et constitue le principe essentiel de l'extrait de quinquina préparé à froid. On l'obtient comme produit accessoire dans la préparation de la quinine et de la cinchonine; il reste en dissolution quand on fait bouillir l'écorce de quinquina avec de l'acide hydrochlorique ou sulfurique et qu'on précipite l'extrait par un excès de lait de chaux. Si l'on évapore cette dissolution à consistance sirupeuse et qu'on l'abandonne au repos, le quinate de chaux se dépose peu à peu à l'état de cristaux. Ce sel n'étant pas soluble dans l'alcool, on peut, au moyen de ce liquide, en séparer le chlorure de calcium et les matières colorantes. Enfin on parvient à le purifier complétement à l'aide du charbon animal et par des cristallisations réitérées.

Le quinate de chaux est parfaitement blanc et d'un éclat soyeux. Il se présente ordinairement à l'état de petites lamelles rhomboïdes, transparentes, inaltérables à l'air et adhérant les unes aux autres. Il se dissout dans 9 parties d'eau froide; il est plus soluble à chaud.

A l'état cristallisé, ce sel présente la composition $C_{14} H_{22} O_{11}, CaO + 10\,aq$, et renferme 29,5 pour cent d'eau.

Quinate de baryte. Il cristallise en prismes à 6 pans, raccourcis et se désagrégeant à l'air. Il renferme 17,42 pour cent d'eau de cristallisation, c'est-à-dire 6 atomes.

Quinate de plomb. — En saturant de l'acide quinique par de l'oxide de plomb, on obtient un liquide neutre qui, évaporé à consistance sirupeuse, se prend en une masse d'aiguilles déliées, inaltérables à l'air. L'ammoniaque produit dans la dissolution bouillante de ce sel un abondant précipité blanc, très peu soluble dans l'eau et attirant l'acide carbonique de l'air. Ce dernier sel renferme de l'eau, qu'il perd complétement à 200°, sans changer de couleur. Le sel sec a donné à l'analyse 73,36 oxide de plomb, 13,8 à 15,12 carbone et 1,25 à 1,48 hydrogène, correspondant à la formule $C_7 H_8 O_4, 2\,PbO$ (WOSKRESENSKY).

Quinate de cuivre. — La solution d'acide quinique, saturée par du carbonate de cuivre, est légèrement acide ; elle donne, par l'évaporation, des aiguilles bleu clair, qui contiennent 16.981 centièmes d'eau de cristallisation et s'effleurissent à l'air. Il est difficile, dans la préparation de ce sel, d'éviter la formation d'une combinaison basique. Le meilleur moyen consiste donc à décomposer du quinate de baryte par du sulfate de cuivre. Si l'on ajoute un peu d'eau de baryte à la dissolution du sel neutre, en ayant soin qu'il ne se forme point de précipité, et que l'on évapore à une douce chaleur, il se dépose une poudre grenue et cristalline, de couleur verte et qui perd à l'air sec 2 atomes, à 150° 4 atomes, et à 155° encore 1 atome, par conséquent, en tout, 5 atomes d'eau. Le sel cristallisé se compose de $C_{14} H_{20} O_{10}$, $2 Cu O + 5 aq$; il renferme 26,4 centièmes d'oxide de cuivre ; le sel séché à 155°, en contient 31,1 centièmes (WOSKRESENSKY).

Quinate d'argent. — En saturant à une douce chaleur une dissolution d'acide quinique par du carbonate d'argent, on obtient une solution neutre qui se prend dans le vide en cristaux mamelonnés, de couleur blanche. Ils contiennent 38,8 centièmes d'oxide d'argent et se représentent par $C_{14} H_{22} O_{11}$, $Ag O$ (WOSKRESENSKY). Lorsqu'on mélange une dissolution d'acide quinique ou d'un quinate avec du nitrate d'argent, le liquide noircit en déposant de l'argent métallique.

Produits de décomposition de l'acide quinique.

Quinoïle. — Par la calcination d'un quinate à une douce chaleur, il se produit des vapeurs aqueuses ainsi qu'un sublimé d'aiguilles jaune-doré. Ces dernières s'obtiennent plus facilement et en plus grande quantité, lorsqu'on chauffe doucement, dans une cornue, un mélange de 1 partie d'acide quinique cristallisé, 4 parties de peroxide de manganèse et 1 partie d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. Le mélange se boursoufle considérablement, et les vapeurs épaisses qui se développent viennent se condenser dans le récipient à l'état d'aiguilles jaunes ; en même temps il passe un liquide acide contenant de l'acide formique. On purifie les cristaux en les exprimant entre du papier buvard et en les sublimant de nouveau. Cette substance remarquable a été

découverte par Woskresensky et a reçu de lui le nom de *quinoïle*.

Ce corps est jaune doré, d'un grand éclat, plus pesant que l'eau; il se volatilise sans décomposition et fond à 100°. Sa vapeur est pénétrante et excite le larmoiement. Il est peu soluble dans l'eau froide; l'alcool et l'éther le dissolvent au contraire avec facilité.

Les alcalis caustiques l'altèrent en donnant une solution brun-noir. Cette solution laisse, par l'évaporation, une masse noire, qui se dissout dans l'eau et donne des précipités bruns avec les acides et les sels métalliques.

L'acide sulfurique concentré charbonne le quinoïle; l'acide étendu le transforme en flocons bruns et insolubles. L'acide nitrique et l'acide hydrochlorique le dissolvent avec une teinte jaune. Sa solution aqueuse n'occasionne point de précipités dans les sels de plomb, d'argent et de cuivre. L'acétate de plomb basique se prend avec lui en une masse gélatineuse et jaune clair à chaud. Le chlore gazeux se combine avec lui en donnant une combinaison cristalline, volatile et de couleur jaune pâle. Ce nouveau corps prend une couleur émeraude quand on le met en contact avec le gaz ammoniac.

ACIDES DU BEURRE, DE LA GRAISSE DE BOUC ET DE LA GRAISSE DE DAUPHIN.

Le beurre de vache et de chèvre renferme trois acides volatils qui diffèrent par leur composition et par les sels qu'ils forment. Ce sont les acides *butyrique*, *caprique* et *caproïque*, découverts, tous les trois, par Chevreul. On les prépare à l'aide de leurs sels de baryte qu'on obtient toujours ensemble, et dont on effectue la séparation de la manière suivante :

On saponifie le beurre par une lessive de potasse diluée, et, après avoir étendu d'eau bouillante le produit, on y ajoute un excès d'une solution d'acide tartrique, de manière à en séparer les acides gras qui sont insolubles dans ce liquide. Les acides butyrique, caprique et caproïque demeurent en dissolution. On lave avec de l'eau chaude les acides gras insolubles; on réunit les eaux

de lavage avec la solution tartrique, et l'on soumet le tout à la distillation. On fait durer cette opération tant que le produit qui passe, présente de l'odeur. De cette manière, on recueille un liquide qui renferme les acides en question. Pour les en extraire, on sature par de l'hydrate de baryte et l'on évapore à cristallisation. On laisse refroidir de temps à autre la solution, et l'on sépare alors de l'eau-mère les cristaux qui se déposent.

Les cristaux qui se forment les premiers se composent de caprate de baryte ; ceux que l'on recueille en dernier, de butyrate. Une partie de butyrate exige, pour se dissoudre, 2 $^3/_4$ parties d'eau ; le caproate en demande 12 $^1/_2$ parties, et le caprate, 200 parties. Si donc on délaie un mélange de caproate et de butyrate de baryte dans 2 $^3/_4$ parties d'eau, à la température ordinaire, il ne s'y dissoudra qu'une trace de caproate, et l'on obtiendra ce dernier sel à l'état de pureté en continuant à le traiter ainsi par l'eau.

L'acide butyrique se dissout en toutes proportions dans l'eau ; l'acide caproïque et l'acide caprique au contraire, sont fort peu solubles dans ce liquide, et viennent surnager à l'état huileux, lorsqu'on décompose leurs sels par d'autres acides. Pour préparer l'acide butyrique, on n'a donc qu'à dissoudre le butyrate de baryte dans 6 parties d'eau, et à décomposer la solution par de l'acide sulfurique dilué, en ayant soin qu'une petite portion de sel de baryte reste intacte ; si, par mégarde, on a pris trop d'acide sulfurique, il faut alors le saturer par un léger excès de butyrate.

On obtient par ce procédé une dissolution aqueuse d'acide butyrique, souillée d'un peu de baryte ; pour l'avoir pure, on la soumet à une rectification. Il n'y a aucun inconvénient à employer dans cette préparation un butyrate contenant des traces de caprate ou de caproate ; car l'acide caprique et l'acide caproïque sont, l'un et l'autre, moins volatils que l'acide butyrique, de sorte qu'ils restent dans la cornue en combinaison avec la baryte.

En saturant la solution rectifiée par du chlorure de calcium, on en sépare l'acide butyrique sous la forme d'une couche huileuse.

Lorsqu'il s'agit de préparer, à l'état de pureté, du caproate de baryte à l'aide d'un sel qui contient de l'acide butyrique, on ne décompose qu'une partie du sel par de l'acide sulfurique, et l'on

soumet le mélange à la distillation. Le résidu renferme alors du caproate pur.

Voici comment on opère pour se procurer l'acide caprique et l'acide caproïque. On place leurs sels, à l'état sec, dans une éprouvette assez haute, et on y verse un peu plus de la moitié de leur poids d'acide sulfurique étendu (parties égales d'eau et d'acide). Le vase étant abandonné dans un endroit tempéré, les acides en question se séparent bientôt, sous forme huileuse, à la surface du mélange. On les décante, et l'on ajoute à la liqueur aqueuse de nouvelles portions d'acide sulfurique, tant qu'il s'en sépare des gouttelettes oléagineuses. Le produit est privé de l'eau adhérente à l'aide du chlorure de calcium.

Acide butyrique.

Formule de l'acide supposé anhydre : $C_8\, H_{11}\, O_3$ (?) (CHEVREUL).

Formule de l'hydrate : $C_8\, H_{11}\, O_3,\, H_2\, O$ (CHEVREUL).

CHEVREUL a trouvé dans cet acide, par l'analyse, 62,82 carbone, 7,01 hydrogène et 30,17 oxigène.

C'est un liquide huileux et limpide, d'une odeur acide de beurre rance et d'une saveur mordicante et éthérée. Porté sur la langue, il y produit une tache blanche. Sa densité est de 0,9765 à 25° ; il ne se solidifie pas à — 9°. Il se vaporise aisément à l'air libre ; les taches qu'il fait sur le papier ne sont point persistantes. Il bout au-dessus de 100°. Lorsqu'on le conserve à l'air, il en absorbe l'oxigène et se résinifie en partie. Il est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse. Il se mêle, en toutes proportions avec l'acide sulfurique et l'acide nitrique concentrés, avec l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles volatiles et les huiles grasses.

Les acides minéraux énergiques le séparent en partie de sa dissolution aqueuse.

Distillé avec de l'acide sulfurique étendu, il éprouve de sa part une décomposition partielle.

Butyrates. — Tous les butyrates présentent à un faible degré, l'odeur de l'acide butyrique.

Les sels de potasse, de soude et d'ammoniaque sont fort solubles dans l'eau et cristallisent difficilement.

On obtient l'*éther butyrique,* suivant SIMON, en distillant un

mélange d'acide butyrique, d'alcool et d'une petite quantité d'acide sulfurique. Le produit est incolore, huileux, d'une odeur éthérée et pénétrante, rappelant celle du vieux fromage. On l'emploie souvent pour communiquer le goût du rhum aux eaux-de-vie de blé ou de pommes de terre *.

Le butyrate de baryte forme des prismes allongés, aplatis, flexibles, diaphanes, de l'éclat de la cire. Il ne s'altère pas dans le vide, et possède une saveur alcaline qui rappelle celle du beurre frais. Il se dissout dans 2,76 parties d'eau à 10°. Lorsqu'on le projette sur l'eau, il présente, avant de s'y dissoudre, le même mouvement giratoire que le camphre. Sa solution a une réaction légèrement alcaline; l'acide carbonique de l'atmosphère la décompose en partie. Il perd de l'acide butyrique quand on le fait bouillir avec de l'alcool; il se décompose par la distillation sèche en donnant un liquide jaune, d'une odeur pénétrante, et en laissant peu de charbon. Le sel sec renferme 49,375 de baryte (Chevreul).

Le butyrate de chaux cristallise en aiguilles fines, solubles dans 5,69 parties d'eau. Il est bien moins soluble dans l'eau chaude; une solution saturée à froid se coagule par l'ébullition. En dissolvant ensemble dans l'eau 2 parties de butyrate de chaux et 3 parties de butyrate de baryte, on obtient, par l'évaporation spontanée, des cristaux octaédriques qui renferment les deux bases des sels employés, ce qui porterait à croire que l'acide butyrique est un acide bibasique. Avec l'oxide de plomb, l'acide butyrique donne un sel neutre fort soluble, ainsi qu'un sel basique peu soluble et contenant 3 atomes d'oxide.

La solution aqueuse du butyrate de cuivre se décompose par l'ébullition, en donnant un précipité bleu qui brunit peu à peu.

Quant au butyrate d'oxide de glycéryle, voyez plus bas : Corps gras neutres, *beurre*.

Butyrone. — D'après Loewig (*Chemie der organischen Verbindungen.* T. I, 115), la formule de l'acide butyrique, contenu dans le sel de baryte sec, serait égale à $C_7 H_{12} O_3$. Par la distillation ce

* Un échantillon de cet éther, que M. Simon m'avait adressé, a donné à l'analyse 67 pour cent de carbone; le calcul en exige 63, 6.

dernier donnerait la *butyrone* $C_6 H_{12} O$ (KRAUSS). Ces formules demandent à être confirmées.

Acide caproïque.

Cet acide se présente sous la forme d'un liquide huileux et limpide, d'une odeur de sueur et d'une saveur mordicante, avec un arrière-goût douceâtre de pommes. Il produit une tache blanche sur la langue. Sa densité est de 0,922 à 26°; il ne se solidifie pas à —9°, se vaporise à l'air libre et bout au-dessus de 100°. Il se décompose par la distillation, et se dissout dans 96 parties d'eau à 7°.

On peut le mélanger avec l'alcool, l'éther et les huiles; il se dissout également, en moindre quantité toutefois, dans l'acide sulfurique et l'acide nitrique concentrés. Il est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse.

CHEVREUL a trouvé, par l'analyse de l'acide contenu dans le sel de plomb, 68,33 carbone, 9,00 hydrogène et 22,67 oxigène, nombres qui correspondent à la formule $C_{12} H_{18} O_3$. L'hydrate renferme 1 atome d'eau.

Caproates. — Ils possèdent l'odeur de l'acide et se décomposent par la distillation sèche en laissant du charbon. Les sels à base de potasse, de soude, d'ammoniaque, de strontiane et de baryte sont solubles dans l'eau.

Le caproate de baryte cristallise en feuillets hexagones, doués d'un éclat nacré à l'état humide. A l'air, ces cristaux perdent de l'eau en devenant opaques et talqueux. La chaleur les fait fondre et les charbonne. 100 parties d'eau à 10°,5 dissolvent 8,02 parties de caproate de baryte.

Acide caprique.

Formule de l'acide contenu dans le sel de plomb : $C_{18} H_{28} O_3$ (CHEVREUL).

Les propriétés de cet acide à 18° ressemblent à celles de l'acide caproïque. Sa densité, à la même température, est de 0,9103. Lorsqu'on l'agite à 11°,5, il se prend en une masse d'aiguilles fines qui se conservent encore à 16°,5 et redeviennent entièrement liquides à 18°.

Il a la même odeur que l'acide caproïque, toutefois il sent aussi

le bouc. Il se dissout dans 6 parties d'eau à 20°. Dans l'alcool il est soluble en toutes proportions.

100 parties d'acide caprique combiné avec l'oxide de plomb, donnent 74 carbone 9,75 hydrogène et 16,25 oxigène (CHEVREUL).

Le caprate de baryte cristallise d'une solution saturée à froid, en cristaux arrondis de la grosseur des graines de chenevis. Dans une solution saturée à chaud, il se dépose en paillettes légères, de l'éclat de la graisse. Ces cristaux ne ternissent point dans le vide; ils sentent légèrement l'acide caprique; leur saveur est alcaline et amère, comme celle de cet acide. Ils se dissolvent dans 200 parties d'eau à 20°. La solution présente une réaction alcaline et se trouble à l'air par la formation de carbonate de baryte. Cette même solution se décompose dans les vases clos, en déposant également du carbonate de baryte; le résidu liquide a tout à fait l'odeur du fromage de Roquefort. Le sel sec renferme 36,08 de baryte (CHEVREUL).

En désignant la composition de l'acide caprique par $C_{12}\ H_{18}\ O_2$ ou par $C_{24}\ H_{36}\ O_4$, on remarque qu'il présente un certain rapport avec l'acide caproïque. Si l'on met $C_{12}\ H_{18} = R$, on a pour l'acide caprique $R + O_2$, et pour l'acide caproïque $R + O_3$. De même on peut très bien exprimer les nombres obtenus par l'analyse de l'acide caproïque par la formule $C_{18}\ H_{28}\ O_4$. Alors en mettant $C_{18}\ H_{28} = R$, on aurait pour l'acide caproïque $R + O_4$, et pour l'acide caprique $R + O_3$. Dans tous les cas il y a une relation intime entre ces deux acides qui se rencontrent toujours ensemble.

Acide hircique.

Cet acide a été découvert par CHEVREUL dans la graisse de bouc; on n'en connaît pas la composition.

Pour l'obtenir, on procède comme dans la préparation des acides du beurre. On sature par de la baryte le produit aqueux de la distillation du liquide acide que l'on a séparé du savon de la graisse de bouc. Après avoir évaporé la dissolution, on décompose le sel sec par de l'acide sulfurique étendu. L'acide hircique vient alors surnager sous forme huileuse.

Cet acide est encore liquide à 0°; il est plus léger que l'eau, possède une odeur acide de bouc, se dissout peu dans l'eau et forme des sels solubles avec la baryte et la potasse.

Acide phocénique.

Synonyme : *acide delphinique.*

Formule de l'acide contenu dans le sel de plomb : $C_{10}\ H_{14}\ O_3$ (Chevreul).

Formule de l'hydrate : $C_{10}\ H_{14}\ O_3 + H_2\ O$.

Cet acide a été découvert par Chevreul dans l'huile de marsouin et dans les baies de *Viburnum Opulus.*

Pour le préparer, on décompose l'huile de marsouin par un excès d'acide tartrique, et l'on soumet à la distillation le liquide aqueux ainsi obtenu, après en avoir séparé les acides gras insolubles. On transforme le produit en phocénate de baryte, en le saturant par de l'eau de baryte, et on décompose à son tour le nouveau sel par de l'acide phosphorique ou sulfurique étendu. Ensuite on rectifie au bain-marie l'acide phocénique mis en liberté; au moyen du chlorure de calcium fondu on le purifie d'eau d'une manière complète.

L'acide phocénique est incolore, fluide; son odeur est très forte et a de l'analogie avec celle de l'acide acétique et du beurre rance; sa saveur est à la fois mordicante et éthérée. Porté sur la langue, il y produit une tache blanche. Il ne se solidifie pas à — 9°. Sa densité est de 0,932 à 28°; son point d'ébullition est au-dessus de 100°.

L'acide phocénique brûle comme une huile volatile. Au contact de l'air, il s'altère à la longue; le même effet se produit lorsqu'on le conserve dans des flacons mal bouchés.

Il se dissout dans 18 parties d'eau à 30°; l'acide phosphorique concentré et le chlorure de calcium le séparent de sa dissolution.

La solution aqueuse d'acide phocénique se décompose à l'air et acquiert alors l'odeur du cuir apprêté avec l'huile de poisson.

L'acide phocénique se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré; il est moins soluble dans l'acide nitrique fort. Ces deux acides paraissent le dissoudre sans altération.

Phocénates. — Au contact de l'air, le fer métallique se dissout dans l'acide phocénique avec une couleur brune.

Le sel de baryte se présente en cristaux réguliers qui ont souvent un pouce de long; ils sont incolores, transparents, friables, craquent sous la dent et possèdent l'éclat de la graisse. Leur odeur est faible et rappelle celle de l'acide phocénique; leur saveur est à la fois douceâtre, alcaline et mordicante comme celle de cet acide.

Le phocénate de baryte se dissout dans son poids d'eau à 20°; il est plus soluble dans l'eau bouillante. Dans le vide, sur l'acide sulfurique, il cède 2,41 pour cent d'eau et perd en même temps sa transparence; il renferme alors 44 pour cent de baryte. Par la distillation sèche, il donne un liquide jaune, volatil, d'une odeur forte, et qui ne se dissout pas dans la potasse; en même temps il noircit; à la fin de l'opération, on obtient du gaz carbonique et un carbure d'hydrogène.

Les phocénates à base de potasse, de soude, de strontiane, de chaux et de plomb présentent une composition analogue à celle du sel de baryte. Le sel de soude est déliquescent.

L'acide phocénique forme également avec le plomb un sel basique à 3 atomes d'oxide.

L'analyse du sel de plomb neutre a donné à CHEVREUL, pour l'acide anhydre, la composition suivante : 65 carbone, 8,25 hydrogène et 26,75 oxigène.

ACIDES DES GRAINES DE CÉVADILLE ET DE PIGNON D'INDE.

Acide cévadique.

Ce corps a été découvert par PELLETIER et CAVENTOU.

La graine de cévadille (*Veratrum Sabadilla*), traitée à chaud par de l'éther, lui cède une huile grasse qui reste après la vaporisation de ce liquide.

Lorsqu'on saponifie cette huile avec de la potasse caustique, qu'on décompose le savon par de l'acide tartrique et qu'on soumet à la distillation le liquide aqueux, après en avoir éloigné les acides gras insolubles, il se rend dans le récipient une solution

aqueuse d'acide cévadique, qui, saturée par l'eau de baryte et évaporée à siccité, laisse un résidu de cévadate de baryte.

Ce sel, distillé avec de l'acide phosphorique sirupeux, donne un sublimé d'acide cévadique, sous forme d'aiguilles blanches, nacrées et fusibles à 20°. Ces cristaux possèdent l'odeur de l'acide butyrique, et se dissolvent dans l'eau, l'éther et l'alcool. On n'en connaît pas la composition.

Acide vératrique.

Formule de l'acide contenu dans le sel d'argent : $C_{18} H_{18} O_7$ (SCHROETTER).

Formule de l'hydrate séché à 100° : $C_{18} H_{18} O_7 + H_2 O$.

Cet acide a été découvert par MERCK.

On se le procure en épuisant la graine de cévadille par l'alcool et l'acide sulfurique et en précipitant l'extrait alcoolique par de l'hydrate de chaux. Il se dépose ainsi, entre autres produits, de la vératrine ; l'acide reste dissous en combinaison avec la chaux. On filtre le liquide, et après en avoir chassé l'alcool par la distillation et concentré le résidu aqueux par l'échauffement, on y ajoute un léger excès d'acide hydrochlorique ou sulfurique. L'acide vératrique cristallise alors par le refroidissement du mélange. On l'obtient pur en le lavant à l'eau froide, dissolvant dans l'alcool, traitant par du charbon animal exempt de chaux, et faisant cristalliser de nouveau.

L'acide vératrique constitue des prismes tétragones, raccourcis, déliés, transparents, incolores et doués d'une saveur légèrement acide. Il est peu soluble dans l'eau froide ; il y est plus soluble à chaud. Il se dissout aisément dans l'alcool chaud et cristallise par le refroidissement de la solution. Il est insoluble dans l'éther.

L'acide nitrique fumant et l'acide sulfurique concentré n'exercent aucune action destructive sur l'acide vératrique ; un mélange de ces deux acides minéraux colore les cristaux en jaune.

Les cristaux d'acide vératrique perdent de l'eau à 100° et deviennent alors d'un blanc mat. Ils fondent à une température élevée en un liquide incolore et se subliment sans résidu,

Vératrates. — L'acide vératrique donne, avec les alcalis, des

combinaisons cristallisables, fort solubles dans l'eau et l'alcool. Leur dissolution précipite les sels d'argent et de plomb; les précipités sont solubles dans l'alcool (MERCK).

Le *vératrate d'argent* constitue un précipité blanc, légèrement soluble dans l'eau.

On obtient l'*éther vératrique* en saturant par du gaz hydrochlorique une solution moyennement concentrée d'acide vératrique dans l'alcool fort, chauffant le mélange pour en chasser l'excès de gaz et d'éther hydrochlorique, et ajoutant de l'eau au résidu. L'éther vératrique se sépare alors à l'état d'une huile épaisse qui se concrète peu à peu en une masse cristalline. On le purifie par des lavages au carbonate de soude et à l'eau et par la dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique. A l'état pur, il a pour composition $C_{18}\ H_{18}\ O_7$, A*e* O (WILL). Il forme une masse cristalline, rayonnée, très friable, presque sans odeur, et d'une saveur légèrement amère et aromatique. Il est presque insoluble dans l'eau; l'alcool le dissout aisément. Il fond à 42° C.; sa densité est de 1,141. La chaleur le volatilise en le décomposant en partie. Il brûle avec une flamme jaune et lumineuse. Quand on le chauffe avec de la potasse caustique, il donne des vapeurs d'alcool. L'ammoniaque ne l'altère point.

Acide crotonique..

Ce corps, qui porte aussi le nom d'*acide jatrophique*, a été découvert par PELLETIER et CAVENTOU.

L'huile grasse de la graine de pignon d'Inde (*Croton Tiglium*) donne, par le même traitement que l'huile de cévadille, un acide solide, fort volatil, qui possède une odeur nauséabonde, très forte, irritant vivement le nez et les yeux.

Cet acide rougit le tournesol; sa saveur est âcre. Pris intérieurement, il cause des inflammations et agit comme poison.

L'huile de la graine du pignon d'Inde renferme de l'acide crotonique à l'état libre.

D'après BUCHNER et VON VALTA, on peut, pour extraire cet acide, saponifier tout simplement avec de la potasse la graine pilée, décomposer le savon par de l'acide sulfurique en léger

excès, et soumettre le produit à la distillation. On obtient ainsi de l'acide crotonique aqueux.

Crotonates. — Les crotonates sont sans odeur. Le *sel de baryte* cristallise en lamelles nacrées, fort solubles dans l'eau et l'alcool.

Le *crotonate de potasse* cristallise en prismes rhomboïdaux, inaltérables à l'air; il est peu soluble dans l'alcool.

Le *sel de magnésie* est peu soluble dans l'eau, et présente un aspect grenu et cristallin.

Les crotonates alcalins précipitent les solutions de plomb, de cuivre et d'argent.

ACIDES DÉRIVÉS DU CAMPHRE.

Acide camphorique.

Formule de l'acide anhydre : $C_{10}\ H_{14}\ O_{3}$. Symbole $\overline{C}a$ (MALAGUTI, LAURENT, WALTER).

Formule de l'hydrate : $C_{10}\ H_{14}\ O_{3} + H_{2}\ O$. Symbole : $\overline{C}a$, *aq.*

Cet acide a été découvert par KOSEGARTEN. Il se produit par l'action de l'acide nitrique sur le camphre. MALAGUTI et LAURENT ont, les premiers, examiné l'acide anhydre.

Pour obtenir l'acide camphorique, on chauffe du camphre, placé dans une cornue, avec dix fois son poids d'acide nitrique concentré. Le camphre fond en une huile jaune foncé, qui disparaît bientôt si l'on continue à chauffer et qu'on ait soin d'ajouter de temps à autre de nouvelles portions d'acide. On obtient ainsi, dans le résidu, de l'acide camphorique qui cristallise par le refroidissement, lorsque le mélange a été suffisamment évaporé; on chauffe le produit avec de l'eau bouillante, et on y ajoute du carbonate de potasse jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence.

Par ce traitement, on voit, la plupart du temps, se séparer une certaine quantité de camphre non oxidé. On concentre alors le liquide en l'évaporant et on y ajoute un excès d'acide nitrique; l'acide camphorique se dépose alors, à l'état cristallisé, par le refroidissement du mélange. On lave les cristaux avec de l'eau et on les purifie par de nouvelles cristallisations.

L'hydrate d'acide camphorique cristallise dans l'eau en pail-

lettes ou en petites aiguilles incolores et transparentes. Sa saveur est acide d'abord, puis développe de l'amertume; il est très peu soluble dans l'eau froide; à chaud il s'y dissout mieux. Il est fort soluble dans l'alcool et l'éther, ainsi que dans les huiles grasses et les huiles volatiles.

Il fond à 70° C., sans perdre de son poids; par la distillation sèche, il se décompose en eau et en une matière cristalline qui possède la composition de l'*acide camphorique anhydre*; en même temps, il laisse un léger résidu de charbon.

L'hydrate d'acide camphorique se dissout sans altération dans l'acide sulfurique et l'acide nitrique concentré.

Camphorates.

Les camphorates solubles dans l'eau donnent, à l'état de concentration, par l'addition des acides, un précipité blanc et cristallin d'acide camphorique hydraté.

Le *camphorate de potasse* et celui *de soude* sont fort solubles, et cristallisent difficilement.

Les *camphorates* à base de *baryte*, de *strontiane*, de *magnésie* et de *protoxide de manganèse* sont fort solubles et cristallisables.

La plupart des solutions métalliques donnent, avec les camphorates alcalins, des précipités fort peu solubles.

Camphorate d'ammoniaque. — $\bar{C}a$, $Ad\,H_4\,O$ (MALAGUTI). On obtient ce sel en chauffant doucement de l'hydrate d'acide camphorique dans le gaz ammoniac; il est très soluble dans l'eau, sans saveur ni odeur; sa solution aqueuse réagit légèrement acide.

Lorsqu'on sature une solution bouillante d'acide camphorique par du bicarbonate d'ammoniaque, et qu'on évapore doucement le liquide, il se dépose des prismes très blancs, petits, fort solubles dans l'eau froide, et doués d'une réaction et d'une saveur acides. Ces cristaux ont la composition suivante:

$$3\,\bar{C}a,\ \left.\begin{matrix} 2\ Ad\ H_4\ O \\ H_2\ O \end{matrix}\right\} + 9\ aq.$$

Ils perdent les 9 atomes d'eau de cristallisation = 19 centièmes, quand on les chauffe à 100°, dans un courant d'air sec (MALAGUTI).

Camphorate acide d'oxide d'éthyle (acide camphovinique).

$$2\,\bar{C}a,\ \left.\begin{matrix} Ae\ O \\ H_2\ O \end{matrix}\right\}$$ (MALAGUTI).

Pour le préparer, on distille un mélange de 10 parties d'acide camphorique, de 20 parties d'alcool et de 5 parties d'acide sulfurique ; on chauffe jusqu'à ce que la moitié du mélange ait passé, ensuite on ajoute de l'eau au résidu qui se trouve dans la cornue. C'est alors que la combinaison en question se dépose à l'état d'une huile sirupeuse. On peut l'obtenir à l'état de pureté en la dissolvant dans une lessive de potasse et en l'en précipitant par de l'acide hydrochlorique. Elle devient parfaitement pure par des lavages à l'eau et par le repos dans le vide sur de l'acide sulfurique.

A la température ordinaire, l'acide camphovinique est incolore, diaphane et sirupeux ; sa densité est de 1,095 à 20°,5 ; il possède une odeur faible toute particulière ; sa saveur est d'une amertume désagréable et dépourvue d'acidité.

Il rougit le tournesol au bout de quelque temps, se dissout peu dans l'eau, et se mélange au contraire avec l'alcool et l'éther.

Quand on le fait bouillir avec de l'eau, il se décompose en éther camphorique et en acide camphorique hydraté.

Chauffé à 130°, il ne perd rien de son poids ; il bout à 196°, mais alors il se décompose et noircit, en même temps que la température s'élève graduellement. Il se produit alors de l'alcool, des gaz inflammables et un corps blanc, cristallin et volatil, ayant la consistance du beurre d'antimoine. Ce corps blanc, dissous dans l'alcool bouillant, donne, par le refroidissement de la solution, des cristaux d'*acide camphorique anhydre;* l'eau-mère retient une certaine quantité d'éther camphorique.

Le camphorate acide d'oxide d'éthyle forme avec les alcalis et les oxides métalliques une série de combinaisons doubles (*camphovinates*), dans laquelle 1 équivalent d'eau se trouve remplacé par 1 équivalent d'oxide métallique. Les combinaisons à base alcaline sont solubles ; les autres peuvent s'obtenir à l'état de précipités peu solubles.

Camphorate d'oxide d'éthyle et de cuivre (camphovinate de cuivre). — On l'obtient en précipitant du deutosulfate de cuivre

par du camphorate d'oxide d'éthyle et d'ammoniaque. C'est un sel sesquibasique qui paraît contenir 4 atomes d'eau.

Camphorate d'oxide d'éthyle et d'argent (camphovinate d'argent):

$$2\,\bar{C}a, \left.\begin{matrix} Ae\,O \\ Ag\,O \end{matrix}\right\} \text{(Malaguti)}.$$

Ce sel est anhydre et constitue un précipité blanc, gélatineux, légèrement soluble dans l'eau.

Camphorate neutre d'oxide d'éthyle (éther camphorique). — $\bar{C}a$, Ae O (Malaguti). Le produit de la distillation du camphorate d'éthyle acide donne, comme nous l'avons déjà dit, des cristaux d'acide camphorique anhydre, lorsqu'on dissout ce produit dans l'alcool bouillant. En évaporant les eaux-mères alcooliques, d'où ces cristaux se sont déposés, et en y ajoutant de l'eau dès qu'il ne s'en précipite plus, on voit se séparer un corps huileux et pesant. C'est lui qui constitue le camphorate d'éthyle neutre. Pour le purifier complétement de l'acide qui y adhère, on le fait bouillir avec une lessive de potasse diluée, ensuite on le lave avec de l'eau, on l'abandonne sur du chlorure de calcium et on le soumet enfin à la rectification.

L'éther camphorique pur est liquide, oléagineux, d'une couleur un peu foncée et d'une saveur amère extrêmement désagréable. Il possède une odeur particulière ; celle de sa vapeur est nauséabonde à un haut degré.

La densité de l'éther camphorique est de 1,029 à 16° ; il bout entre 285° et 287, en s'altérant légèrement. Il ne s'enflamme que difficilement et brûle avec une flamme fuligineuse. Il est fort soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau et sans action sur les couleurs végétales.

Le brôme, l'iode et le gaz ammoniac se dissolvent, en grande quantité, dans l'éther camphorique ; toutefois ils ne paraissent exercer sur lui aucune action décomposante.

Le chlore, en agissant sur l'éther camphorique, donne naissance à l'*éther camphorique chloruré* :

$$C_{[illegible]}\,H_{14}\,O_3 + C_4\,H_6\,Cl_4\,O \text{ (Malaguti)}.$$

Camphorate d'argent. — $\bar{C}a$, Ag O (Malaguti). Précipité blanc, insoluble dans l'eau.

Acide camphorique anhydre.

Formule de l'acide cristallisé : C_{10} H_{14} O_3 (MALAGUTI, LAURENT).

Nous n'avons jusqu'à présent point de recherches qui soient de nature à nous éclairer sur la constitution de l'acide camphorique anhydre. Du reste, l'existence des acides organiques anhydres me paraît assez peu probable, et si l'on en a introduit quelques-uns dans la science, c'est qu'on a complétement ignoré et que l'on ignore encore la constitution des hydrates de ces acides.

La manière dont l'émétique se comporte à une température élevée et l'existence du succinate de plomb polybasique, découvert par FEHLING, prouvent clairement que les corps qui passent pour être l'acide tartrique anhydre et l'acide succinique anhydre, renferment encore une certaine quantité d'eau que certaines bases peuvent éliminer. Il en est de même, sans doute, pour l'acide camphorique anhydre.

Tous ces acides soi-disant anhydres sont dans la même relation avec leurs hydrates que celle que présentent l'acide phosphorique et l'acide métaphosphorique; du moins, il résulte des expériences de MALAGUTI que l'acide camphorique anhydre forme, avec les bases, des sels doués de propriétés différentes de celles des camphorates ordinaires.

On prépare l'acide camphorique anhydre, en lavant à froid, avec de l'alcool, le produit butyreux provenant de la distillation de l'acide camphorique hydraté ou de l'acide camphovinique, dissolvant le résidu dans l'alcool bouillant et laissant refroidir.

L'acide camphorique anhydre forme des prismes à base rhombe, incolores, brillants, allongés et aplatis. Sa densité est de 1,194 à 20,5 ; il n'est pas acide, sa saveur est nulle ; introduit dans le palais, il y provoque, comme l'acide benzoïque, une sensation d'âcreté. Il est fort peu soluble dans l'eau froide ; il se dissout mieux dans l'eau bouillante ; la solution saturée à l'ébullition dépose, en refroidissant, l'excès d'acide en cristaux blancs et anhydres comme le produit employé. Il ne s'hydrate pas par une ébullition dans l'eau, prolongée pendant douze heures (MALAGUTI) ; toutefois si l'on continue ce traitement encore pendant quelques

heures, l'acide anhydre finit par se dissoudre et se transformer en hydrate (LAURENT).

L'acide camphorique anhydre se dissout mieux dans l'acool froid que dans l'eau; à la température de l'ébullition, il se dissout dans l'alcool en grande quantité.

Il fond à 217°, cependant il se sublime déjà 130° en aiguilles blanches, très belles, sans laisser de résidu.

Quand on pulvérise les cristaux, ils deviennent fort électriques. Distillés dans un courant de gaz ammoniac, ils donnent un liquide jaunâtre qui se prend bientôt en une masse diaphane, fort soluble dans l'eau et l'alcool. Cette substance n'a pas encore été examinée; elle mériterait bien d'être étudiée, car elle présente ce phénomène intéressant que la potasse en ébullition n'en dégage plus l'ammoniaque.

Il serait également intéressant de voir si l'acide camphorique anhydre donne avec l'oxide d'éthyle un éther particulier.

Combinaisons de l'acide camphorique dit anhydre avec les bases. — Les sels de l'acide camphorique anhydre se distinguent des camphorates ordinaires par la forme et par un grand nombre de propriétés.

Une solution alcoolique d'acide camphorique anhydre ne précipite pas l'acétate de plomb; l'acide camphorique hydraté y occasionne au contraire un précipité. De même, le sel ammoniacal de l'acide anhydre ne précipite pas non plus les solutions de cuivre, de plomb et d'argent.

On obtient le sel ammoniacal de l'acide anhydre en dissolvant celui-ci dans l'ammoniaque carbonatée ou caustique et évaporant à une douce chaleur; il se produit un liquide sirupeux, qui se prend au bout de quelques jours en une masse cristalline. Selon MALAGUTI, la composition de ces cristaux s'exprime exactement par :

$$C_{10}\,H_{14}\,O_3 + Ad\,H_4\,O = C_{10}\,H_{22}\,O_4\,N_2.$$

Ils fondent à 100° et se dissolvent aisément dans l'eau; les acides n'en précipitent point d'acide camphorique anhydre, mais ils mettent en liberté une masse acide, résinoïde, qui durcit bientôt et qui est fort soluble dans l'alcool.

Le sel de potasse de l'acide anhydre possède toutes les pro-

priétés chimiques du camphorate de potasse ordinaire ; mais, d'un autre côté, il cristallise en paillettes larges et nacrées, tandis que ce dernier sel se présente en aiguilles déliées et réunies par groupes.

La combinaison de l'acide anhydre avec le deutoxide de cuivre s'obtient en précipitant le sel de potasse par le deutosulfate de cuivre ; il a pour formule C_{10} H_{14} O_3, Cu O (MALAGUTI).

Action de l'acide sulfurique fumant sur l'acide camphorique anhydre. — WALTER a observé que l'acide camphorique anhydre, réduit en poudre fine, se dissout dans l'acide sulfurique anhydre en dégageant de l'acide sulfureux, et en donnant un liquide incolore, quelquefois jaune paille. Lorsqu'on chauffe au bain-marie la dissolution saturée, il se manifeste un dégagement abondant d'oxide de carbone pur ; dès qu'il ne s'en développe plus de gaz, on peut mélanger le liquide acide avec de l'eau sans qu'il se trouble ; mais si l'on n'a pas attendu jusque là, il se sépare, par l'addition de l'eau, un précipité d'acide camphorique.

Suivant WALTER, cette réaction donne naissance à un acide particulier, contenant les éléments d'atomes égaux d'acide sulfurique anhydre et d'acide camphorique anhydre, moins 1 atome d'oxide de carbone. Il admet donc que l'acide camphorique, pour produire ce nouvel acide, cède 1 atome de carbone qui s'unit à 1 atome d'oxigène de l'acide sulfurique anhydre, et forme ainsi de l'oxide de carbone. Cette manière d'interpréter la réaction ne rend pas compte du dégagement d'acide sulfureux qu'on observe au commencement en faisant la mixtion de l'acide sulfurique et de l'acide camphorique.

La solution de l'acide camphorique dans l'acide sulfurique fumant, chauffée jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus de gaz, présente une teinte verte, tirant sur le brun ou le bleu. Lorsqu'on la mélange avec de l'eau et qu'on sature par du carbonate de baryte, il reste en dissolution le sel de baryte du nouvel acide. La solution de ce sel, précipitée avec soin par de l'acide sulfurique dilué, fournit un liquide acide, d'où l'évaporation précipite des cristaux ; toutefois ce liquide s'altère en partie, lors même qu'on évapore dans le vide, et l'on y trouve alors de l'acide sulfurique libre, circonstance qui paraît assez singulière.

Walter exprime la composition du nouvel acide, tel qu'il est contenu dans les sels, par la formule :

$$C_9\ H_{14}\ O_3\ SO_2.$$

Toutefois ni les analyses du sel de potasse, ni celles du sel de chaux ne s'accordent avec cette composition. Le sel de baryte a donné dans plusieurs expériences 11 — 19 — 20 — 27 — 28 centièmes de carbone (le calcul en exige 28,01) ; le sel de plomb en a donné 22,1 — 23,5 (suivant le calcul 23,9) ; le sel de potasse en a fourni 31,31 (d'après le calcul 33,3) ; enfin le sel de chaux en a donné 34,6 au lieu de 37,6 qu'exige le calcul. Les quantités de base trouvées dans ces divers sels s'accordaient exactement avec la formule.

Ces sels ne cristallisent pas ; ils sont solubles dans l'eau. La solution du sel de baryte et du sel de plomb réagit acide et se décompose par l'évaporation en mettant de l'acide sulfurique en liberté.

Il est probable qu'en faisant agir sur l'acide camphorique les vapeurs d'acide sulfurique anhydre, on aurait obtenu un produit plus stable et notamment plus pur.

Wydler et Keller ont trouvé que le sulfo-camphorate de baryte, chauffé avec du carbonate de potasse et du nitre, donne une masse saline qui, dissoute dans l'eau et neutralisée par de l'acide nitrique, laisse un résidu de sulfate de baryte.

Si le sulfo-camphorate de baryte contenait 1 équivalent de baryte et 1 équivalent de soufre, il est clair que la solution nitrique ne devrait renfermer ni baryte ni acide sulfurique. Mais elle a donné, au contraire, par l'addition d'un sel de baryte, un nouveau dépôt de sulfate de baryte, ce qui prouve que le sulfo-camphorate contenait plus de 1 équivalent de soufre pour 1 équivalent de baryte.

Acide campholique.

Formule de l'acide contenu dans le sel d'argent : $C_{20}\ H_{34}\ O_3$.

Formule de l'acide cristallisé : $C_{20}\ H_{34}\ O_3 + H_2\ O$ (Delalande).

Lorsque, d'après Delalande, on fait passer un courant de

vapeur de camphre ordinaire sur une colonne d'un mélange de potasse et de chaux fondues ensemble, puis concassées en petits fragments et chauffées à environ 300 ou 400°, le camphre se combine entièrement avec la potasse, sans qu'aucun gaz se dégage. Le mélange, traité par l'eau bouillante, filtré et saturé par un acide, laisse déposer une matière acide blanche, qui, lavée et cristallisée dans l'alcool, représente l'*acide campholique*.

Cet acide a la consistance du camphre; il rougit facilement le tournesol, et sature parfaitement bien les bases.

La préparation de ce corps n'est pas très facile; pour bien réussir, il faut opérer dans un tube bien bouché, et faire passer et repasser plusieurs fois de suite la vapeur de camphre sur le mélange alcalin préalablement chauffé.

L'acide campholique entre en fusion à 80°, et bout, sans s'altérer, vers 250° C. Il est insoluble dans l'eau, à laquelle il communique néanmoins une légère odeur aromatique. L'alcool et l'éther le dissolvent au contraire en grande quantité.

Sa composition est représentée par 1 équivalent de camphre plus 2 atomes d'eau :

$$C_{20}\,H_{32}\,O_2 + 2\,H_2\,O = C_{20}\,H_{36}\,O_4.$$

Cette formule représente 4 volumes de vapeur = 5,938 ; DELALANDE avait trouvé par expérience 6,058.

Le *campholate d'argent* ($C_{20}\,H_{34}\,O_3$, $Ag\,O$, suivant DELALANDE) se présente sous la forme d'une poudre blanche, insoluble.

Le *campholate de chaux* ($C_{20}\,H_{34}\,O_3$, $Ca\,O + aq.$) est une poudre cristalline. Par la distillation sèche, ce sel donne une huile (*campholone*) qui paraît avoir pour composition $C_{19}\,H_{34}\,O$, c'est-à-dire $C_{20}\,H_{34}\,O_3 - CO_2$. DELALANDE y avait trouvé 82,8 carbone, 11,6 hydrogène et 5,6 oxigène; le calcul donne 82,3 carbone, 12,0 hydrogène et 5,7 oxigène.

L'acide phosphorique anhydre, en agissant sur l'acide campholique cristallisé, donne naissance à un hydrogène carboné, auquel DELALANDE assigne la formule $C_{18}\,H_{32}$ = 4 volumes de vapeur (*Annales de chimie et de physique*, 3[e] série, t. I, p. 120).

Camphre et essence de camphre.

Plusieurs arbres, tels que le *Dryobalanops Camphora*, le *Persea Camphora*, que l'on rencontre particulièrement à Bornéo, à Sumatra et au Japon, excrètent du camphre concret et du camphre liquide. Ces corps se trouvent ordinairement déposés dans l'intérieur du tronc, aux endroits où chez les autres arbres on trouve de la résine.

Pour en extraire le camphre, on divise le bois de l'arbre, et on le chauffe avec de l'eau dans de grandes cucurbites. De cette manière, tout le camphre distille avec les vapeurs d'eau. Il en est de même pour l'essence de camphre ou camphre liquide.

Suivant les recherches de PELOUZE, le camphre du Japon diffère chimiquement du camphre de Bornéo.

Essence de camphre.— C_{20} H_{32} O (MARTIUS, MACFARLANE). L'essence de camphre brute que l'on trouve dans le commerce, est colorée et renferme du camphre en dissolution; par l'évaporation spontanée à l'air, elle dépose ce dernier à l'état de cristaux. On l'obtient, à l'aide de plusieurs rectifications, limpide, fluide, réfractant fortement la lumière et douée d'une odeur qui participe à la fois de celle du camphre et de l'essence de cajeput. Sa densité est de 0,910; son point d'ébullition est plus élevé que celui de l'eau; lorsqu'elle est pure, elle n'abandonne pas de camphre par la vaporisation. Elle absorbe l'oxigène de l'air.

Lorsqu'on la chauffe longtemps avec de l'acide nitrique, à une douce chaleur, il se dégage des vapeurs rouges et il passe par la distillation du mélange des cristaux de camphre concret. L'essence de camphre et le camphre concret (du Japon) se distinguent par 1 atome d'oxigène que ce dernier renferme en plus.

En prolongeant l'action de l'acide nitrique sur l'essence de camphre, on obtient de l'acide camphorique.

L'essence de camphre s'unit à l'acide hydrochlorique en donnant une combinaison neutre plus pesante que l'eau, de la consistance du beurre, et d'une couleur jaune de cire; cette combinaison est insoluble dans l'eau, se mélange avec l'alcool, et se décompose par la distillation.

L'acide sulfurique concentré, l'acide acétique, les huiles grasses, les huiles essentielles, l'éther et l'alcool peuvent être mélangés avec l'essence de camphre.

Cette essence dissout également le phosphore, l'iode et le soufre; avec le copal pulvérisé, elle donne une gelée assez consistante.

Camphre du Japon. — $C_{10} H_{16} O$ = 2 volumes de vapeur (DUMAS, BLANCHET et SELL).

Le camphre qu'on trouve dans le commerce s'extrait particulièrement, au Japon, du *Laurus Camphora.*

Suivant PROUST, les huiles essentielles de plusieurs labiées renferment également du camphre, en petite quantité toutefois. DUMAS s'est assuré de l'identité du camphre ordinaire et du camphre qui se dépose dans l'essence de lavande.

D'après les observations de GERHARDT et CAHOURS, l'essence de valériane, l'essence de semen-contra et l'essence de tanaisie donnent du camphre lorsqu'on les traite par l'acide nitrique.

Le camphre raffiné est blanc, solide, cassant, transparent, et d'une odeur particulière. Il cristallise, par la sublimation ou dans l'alcool, en octaèdres ou en segments d'octaèdre hexagones. Seul, il se réduit difficilement en poudre; mais lorsqu'on l'a humecté d'alcool, on peut le pulvériser aisément.

Sa densité est de 0,9857 — 0,996; il fond à 175° et bout à 204°, en se sublimant sans altération; la densité de sa vapeur est, d'après DUMAS, de 5,317.

Il se vaporise aisément à l'air; à 15°5, la tension de sa vapeur est, dans le vide, de 4 millimètres. Lorsqu'on projette sur l'eau quelques petits grains de camphre, ils se vaporisent plus rapidement que dans l'air seul; ils s'agitent alors et tournent vivement sur eux-mêmes. Ce mouvement giratoire est dû à la formation simultanée des vapeurs d'eau et de camphre.

Le camphre brûle avec une flamme fuligineuse; il se dissout dans 1000 parties d'eau; la solution saturée est précipitée par la potasse caustique. A la faveur d'une haute pression, le camphre se dissout complétement dans l'eau bouillante; je n'ai pas eu l'occasion d'observer ce fait moi-même. 10 parties d'alcool de 0,806 dissolvent, à 12°, 12 parties de camphre; la dissolution est pré-

cipitée par l'eau. L'éther, les huiles grasses, les essences, le sulfure de carbone dissolvent également le camphre. On peut l'allier par la fusion au soufre et au phosphore. Avec l'iode, le camphre donne une combinaison brune, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le chlore liquéfie le camphre sans l'altérer sensiblement.

En distillant du camphre avec de l'acide phosphorique anhydre, on obtient un hydrogène carboné liquide (*camphogène*), ayant pour formule : $C_{20}\,H_{28}$ = 4 volumes de vapeur (DUMAS, DELALANDE). Ce corps s'unit à l'acide sulfurique anhydre et produit un acide particulier, renfermant du soufre (*acide sulfo-camphique*; voir plus bas, p. 149).

Lorsqu'on fait passer la vapeur de camphre sur un mélange de potasse et de chaux maintenu à une température élevée, le camphre fixe 2 atomes d'eau et produit ainsi l'hydrate d'un nouvel acide que nous avons décrit plus haut sous le nom d'*acide campholique* (DELALANDE).

Le camphre se dissout, en grande quantité, dans l'acide sulfurique concentré ; l'eau l'en précipite en majeure partie. Si l'on chauffe la dissolution, il se dégage du gaz sulfureux, en même temps qu'il distille un mélange fluide qui sent à la fois la menthe et le camphre.

En maintenant au bain-marie, pendant plusieurs heures, un mélange de camphre et de dix fois son poids d'acide sulfurique, le camphre éprouve une altération moléculaire fort intéressante ; il ne se dégage presque point d'acide sulfureux, et l'eau, ajoutée au mélange, en sépare une huile incolore qui présente absolument la même composition que le camphre concret (DELALANDE).

L'acide nitrique concentré dissout le camphre, sans l'altérer, en donnant une masse huileuse, d'où l'eau reprécipite le camphre. Lorsqu'on fait bouillir l'acide, il se produit de l'*acide camphorique*, soluble dans le liquide. L'eau-mère qui reste après la cristallisation de l'acide camphorique, a une consistance sirupeuse ; quand on la neutralise par de l'ammoniaque, elle précipite les sels de plomb ; par la distillation, elle donne d'abord une liqueur huileuse, puis de l'acide camphorique anhydre (LAURENT). Les pre-

miers cristaux d'acide camphorique qui se déposent daus la solution nitrique, sentent le camphre lorsqu'on chauffe leur solution aqueuse; ils changent de composition si l'on prolonge sur eux le traitement de l'acide nitrique jusqu'à ce qu'il se produise enfin de l'hydrate d'acide camphorique que l'acide nitrique n'altère plus.

BERZÉLIUS fait observer à cet égard que la formation de l'acide camphorique pourrait bien être précédée de celle d'un degré d'oxidation intermédiaire C_{10} H_{16} O_2. Comme un pareil oxide se représenterait également bien par une combinaison de 1 atome de camphre et de 1 atome d'acide camphorique, et que, du reste, le camphre possède généralement la faculté de se combiner avec les acides et de donner des produits plus solubles que lui dans l'eau, je crois que cette dernière expression présente le plus de vraisemblance.

On voit cela dans la préparation de l'acide camphorique où tout le camphre qui y est encore combiné, s'en sépare par la neutralisation avec une base alcaline.

Le camphre se dissout dans la moitié de son poids d'acide acétique cristallisable; il absorbe 144 volumes de gaz chlorhydrique, en se liquéfiant; on peut l'allier, par la fusion, au sublimé corrosif et produire ainsi un mélange fort soluble dans l'alcool.

Camphre de Bornéo. — Suivant PELOUZE, le *Dryobalanops Camphora,* que l'on rencontre dans l'île de Bornéo, sécrète un camphre concret et un camphre liquide, différents l'un et l'autre des produits que nous venons de décrire.

Le camphre concret a pour composition C_{10} H_{18} O, ou bien C_{20} H_{36} O_2 = 4 vol. de vapeur. Il se présente en petits cristaux blancs transparents, très friables, d'une odeur qui participe à la fois de celle du poivre et de celle du camphre du Japon. Il est plus pesant que l'eau; il s'y dissout fort peu. L'alcool et l'éther le dissolvent au contraire avec facilité.

Sa forme paraît être un prisme hexagone à base rhombe. Il fond à 198°; il entre en ébullition vers 212°, et distille sans résidu.

Quand on le chauffe légèrement avec de l'acide phosphorique anhydre, il donne un hydrogène carboné C_{10} H_{16}, ou bien

$C_{20} H_{32}$ = 4 volumes de vapeurs, isomère de l'essence de térébenthine.

Le *camphre liquide de Bornéo* a une odeur particulière qui n'est pas camphrée et qui se rapproche beaucoup de celle de l'essence de térébenthine. Il est plus léger que l'eau et presque insoluble dans ce liquide.

Il bout vers 165°; sa composition est la même que celle de l'hydrogène carboné fourni par le camphre concret de Bornéo et l'acide phosphorique. A l'air, il absorbe de l'oxigène.

Camphogène et acide sulfo-camphique.

DUMAS a donné le nom de *camphogène* au carbure d'hydrogène, qu'on obtient en distillant le camphre du Japon avec de l'acide phosphorique anhydre. Ce carbure d'hydrogène constitue un liquide incolore; il renferme les éléments du camphre, moins les éléments de 2 atomes d'eau, l'équivalent du camphre étant $C_{20} H_{32} O_2$.

Son point d'ébullition est constant à 175°; sa densité à l'état liquide est de 0,860 à 13°; celle de sa vapeur est égale à 4,78, ce qui représente 4 volumes pour la formule $C_{20} H_{28}$.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie le camphogène avec un léger excès d'acide sulfurique fumant, il se produit un acide nouveau auquel DELALANDE a donné le nom d'*acide sulfo-camphique*. La composition de son sel de baryte se présente par $C_{20} H_{26} S_2 O_8$, Ba O + 4 *aq.*; son sel de plomb a la même composition. L'acide sulfo-camphique obtenu en décomposant ce dernier sel par l'hydrogène sulfuré et évaporant la dissolution dans le vide, se présente sous la forme de petits cristaux déliquescents. L'analyse n'en a point été faite.

Suivant GERHARDT et CAHOURS, le camphogène se trouve tout formé dans la nature, dans l'huile essentielle de la graine de cumin (voir, plus bas, *Acide cuminique*).

Camphrone.

Lorsqu'on fait passer le camphre en vapeur sur de la chaux légèrement incandescente, il se forme, entre autres produits, un liquide huileux et jaunâtre, que l'on purifie par la rectification.

A l'état pur, ce liquide est incolore, très mobile, bout à 75°, et présente une odeur forte, différente de celle du camphre. Sa composition s'exprime par la formule $C_{30} H_{42} O$. Frémy avait trouvé, par l'analyse, 85,9 carbone, 10,24 hydrogène, et 3,86, nombres qu'il exprime par $C_{30} H_{44} O$; mais cette dernière formule exige plus d'hydrogène (10,3 pour cent) que l'expérience n'en a donné. Ce produit est probablement identique avec le corps huileux qui se forme en distillant du camphre avec six parties d'argile ou en le faisant passer à travers un tube de porcelaine incandescent.

Si l'on dirige le camphre sur la chaux vive, à une température proche de la chaleur blanche, on obtient de l'oxide de carbone, de l'hydrogène carboné et, ce qui est fort remarquable, une grande quantité de naphtaline incolore et pure. La naphtaline renferme la même quantité de carbone que le camphre, mais seulement la moitié d'hydrogène. 4 atomes de camphre $C_{40} H_{64} O_4$ renferment les éléments de 1 atome de naphtaline $C_{20} H_{16}$, 8 atomes de gaz oléfiant $C_8 H_{16}$, 8 atomes de gaz des marais $C_8 H_{32}$ et 4 atomes d'oxide de carbone $C_4 O_4$ (Frémy).

ACIDE VALÉRIQUE ET CORPS CONGÉNÈRES.

Acide valérique.

Synonyme : *acide valérianique.*

Formule de l'acide supposé anhydre : $C_{10} H_{18} O_3$. Symbole : $\overline{V}a$. (Ettling, Dumas et Stas).

Formule de l'acide libre : $C_{10} H_{18} O_3 + H_2 O = \overline{V}a + aq.$

Cet acide se trouve dans le produit aqueux de la distillation de la racine de valériane.

Lorsqu'on traite l'huile de pommes de terre (*hydrate d'oxide d'amyle.* I, 597) par des alcalis hydratés, à chaud, il se forme un valérate alcalin (Dumas et Stas), de telle manière que 2 équivalents d'hydrogène se dégagent de l'oxide d'amyle ($C_{10} H_{22} O$) pour être remplacés par 2 équivalents d'oxigène : $C_{10} H_{22} O + O_2 - H_4 = C_{10} H_{18} O_3$. C'est l'eau de l'alcali hydraté qui fournit l'oxigène dans cette décomposition; l'hydrogène de cette même eau se dégage à l'état de gaz.

L'huile de pommes de terre se transforme également en acide valérique sous l'influence du noir de platine (CAHOURS).

Pour extraire l'acide valérique de la racine de valériane, on chauffe celle-ci avec de l'eau, dans une cucurbite, tant que le liquide qui passe rougit le tournesol. On neutralise ensuite le produit, à une douce chaleur, par de la magnésie ou par du carbonate de soude; on évapore le nouveau sel et on le dessèche enfin au bain-marie. La masse sèche est mise dans une éprouvette assez haute, et délayée dans une quantité convenable d'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau; le mélange, chauffé légèrement, met en liberté l'acide valérique qui se sépare à l'état d'une couche huileuse; on la décante pour la soumettre à la distillation. On change de récipient dès que l'acide passe sans être mélangé d'eau (TROMMSDORFF).

Suivant DUMAS et STAS, on prépare l'acide valérique au moyen de l'huile de pommes de terre, en chauffant à 170°, dans un vase fermant convenablement, 1 partie d'huile avec 10 parties d'un mélange de parties égales de potasse caustique et de chaux vive. On laisse refroidir la masse à l'abri de l'air, puis on l'humecte d'eau; on y ajoute par petites portions un léger excès d'acide sulfurique étendu, et on la distille dans une cornue. Si on la portait à l'air à l'état sec, elle s'échaufferait au point de prendre feu et de brûler comme de l'amadou. On sature le produit distillé par du carbonate de soude, on évapore à siccité le nouveau sel, et l'on en sépare l'acide valérique en opérant comme précédemment ou bien en le distillant avec de l'acide phosphorique aqueux.

L'acide valérique forme deux hydrates. Lorsqu'on le sépare de la solution aqueuse d'un valérate, à l'aide d'un acide plus fort, il renferme 3 atomes d'eau, dont deux s'en vont par la distillation. Ainsi en le distillant, on obtient d'abord de l'eau pure, qui devient plus tard laiteuse, et enfin il passe du monohydrate incolore : $\bar{V}a + aq$.

Cet hydrate constitue un liquide oléagineux, très fluide, d'une odeur acide et pénétrante qui est celle de la racine de valériane. Il possède une saveur âcre et piquante, avec un arrière-goût douceâtre ; il produit sur la langue une tache blanche. Il ne se solidifie point à — 21°, et se dissout dans 30 parties d'eau à 12° C.

Sa densité est de 0,937, d'après DUMAS et STAS; suivant TROMMSDORFF, elle est de 0,944.

Il bout à 175° (DUMAS et STAS); le trihydrate paraît bouillir à 132° (TROMMSDORFF). Il est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse.

La densité de la vapeur du monohydrate est de 3, 55 = 4 volumes (DUMAS et STAS).

Le trihydrate $\overline{\text{V}}$ *a* + 3 *aq*. est décomposé par le chlorure de calcium à la distillation; il ne se mêle ni avec l'essence de térébenthine, ni avec l'huile d'olive.

L'acide valérique se dissout en toute proportion dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable; il dissout l'iode et le camphre.

L'acide sulfurique ordinaire le charbonne à chaud en dégageant de l'acide sulfureux; l'acide nitrique ne fait subir aucune altération appréciable à l'acide valérique ni à chaud ou ni à froid.

Le chlore lui enlève de l'hydrogène et s'y substitue en produisant deux acides particuliers.

Valérates.

Les valérates sont, pour la plupart, solubles; ils exhalent tous plus ou moins l'odeur de la valériane. Leur saveur est d'abord stiptique, puis sucrée.

On obtient le *valérate d'ammoniaque* en saturant l'acide par du gaz ammoniac sec. Il est blanc, cristallisé en houppes; sa solution aqueuse perd de l'ammoniaque par l'évaporation, en devenant acide.

Valérate d'oxide d'éthyle. — V*a*, Ae O(OTTO et GROTE). Lorsqu'on distille une solution alcoolique d'acide valérique ou d'un valérate, à laquelle on a d'abord ajouté de l'acide sulfurique, et qu'on verse de l'eau au produit distillé, il s'en sépare une grande quantité d'éther valérique, que l'on purifie par les moyens connus. Cet éther forme un liquide oléagineux incolore, d'une odeur qui participe à la fois de celle des fruits et de la valériane; sa densité, à l'état liquide, est de 0,894 à 13°; à l'état de vapeur elle est de 4,53 = 4 volumes (OTTO). Il est insoluble dans l'eau, et se mêle avec l'alcool, l'éther et les huiles.

Valérate d'oxide d'amyle (valéraldéhyde). — Ce corps a été découvert par DUMAS et STAS ; on ne sait rien de précis sur sa constitution. Il se sépare à l'état d'une huile neutre quand on traite l'huile de pommes de terre par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. Son analyse a donné en centièmes : 69,6 — 69,7 — 70,6 carbone ; 11,6 — 11,7 hydrogène et 18,5 — 18,8 — 17,7 oxigène, nombres qui coïncident avec la formule $C_{20}\ H_{40}\ O_4 = C_{10}\ H_{18}\ O_3 + C_{10}\ H_{22}\ O$. La densité de sa vapeur, obtenue par l'expérience, ne s'est point accordée avec cette formule.

Ce corps paraît également se former par l'action de l'acide nitrique sur l'huile de pommes de terre (DUMAS et STAS). Quand on le traite, à chaud, par de la potasse caustique, il se transforme en acide valérique en dégageant de l'hydrogène.

Le *valérate de potasse* ($\overline{V}a$, KO) et celui de *soude* ($\overline{V}a$, Na O) sont des sels fort solubles, déliquescents et cristallisent difficilement.

Le *valérate de chaux* ($\overline{V}a$, Ca O) et celui de *baryte* ($\overline{V}a$, Ba O) sont fort solubles, cristallisables, inaltérables à l'air, très peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans l'alcool aqueux (TROMMSDORF, ETTLING).

Valérate de magnésie. — $\overline{V}a$, Mg O. Aiguilles blanches, efflorescentes.

Valérate de plomb. — L'acide valérique forme avec le plomb un sel neutre et un sel basique.

Valérate de cuivre. — Suivant ETTLING il présente la composition $\overline{V}a$, Cu O.

Valérate d'argent. — $\overline{V}a$, Ag O (ETTLING, DUMAS et STAS). On obtient ce sel sous la forme d'un précipité cristallin, en mélangeant des solutions moyennement concentrées de valérate d'ammoniaque et de nitrate d'argent. Il est soluble dans l'eau bouillante et s'y dépose, par l'évaporation lente, à l'état de paillettes fines, d'un éclat argentin.

Valérate de mercure. — Le bioxide de mercure se dissout dans l'acide valérique en donnant une huile transparente qui se concrète par le froid. Le liquide, bouilli avec de l'eau, dépose, en se refroidissant, des aiguilles blanches et déliées ; l'eau-mère

fournit par l'évaporation une combinaison rouge, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide valérique.

Acide chloro-valérisique.

Cet acide s'obtient quand on fait passer du chlore sec dans de l'acide valérique anhydre, abrité du contact direct de la lumière. On refroidit le liquide au commencement de l'action, plus tard au contraire on le chauffe légèrement ; on continue à y faire arriver le gaz tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Pour chasser du produit l'excès de chlore, on y fait passer un courant d'acide carbonique (DUMAS et STAS).

L'acide chloro-valérisique ainsi préparé constitue un corps semi-fluide, transparent, plus pesant que l'eau, sans odeur, d'une saveur âcre et brûlante. Refroidi à — 18°, il perd de sa liquidité sans se prendre en masse; à 30°, au contraire, il est très fluide. Chauffé à 110° ou à 120°, il se décompose en dégageant de l'acide chlorhydrique.

Mis en contact avec l'eau, il s'y combine en produisant un liquide très fluide, peu odorant, qui conserve encore une partie de l'eau quand on cherche à le dessécher dans le vide à 100°.

La solution aqueuse et récente d'acide chloro-valérisique ne précipite pas le nitrate d'argent. L'hydrate précipite abondamment le nitrate d'argent, mais le précipité est entièrement soluble dans l'acide nitrique.

Les alcalis dissolvent l'acide chloro-valérisique, et les acides le précipitent intact de ces dissolutions (DUMAS et STAS).

Trois analyses assez concordantes ont donné pour l'acide chloro-valérisique la formule : $C_{10}\ H_{14}\ Cl_{6}\ O_{4}$. En comparant cette composition avec celle de l'hydrate d'acide valérique C_{10} $H_{20}\ O_{4}$, on voit que l'acide chloro-valérisique se forme de l'acide valérique de telle manière que ce dernier perd 6 at. d'hydrogène auxquels se substituent 6 at. de chlore.

Acide chloro-valérosique.

Si, au lieu de faire agir le chlore sur l'acide valérique à l'ombre, on met le mélange de ces deux corps sous l'influence di-

recte du soleil, il se produit un nouvel acide plus chloré que le précédent.

Cet acide, auquel DUMAS et STAS donnent le nom d'*acide chloro-valérosique*, est semi-fluide, inodore, d'une saveur âcre et brûlante, un peu amère, plus pesant que l'eau. Il ne se solidifie pas par un froid de — 18°; il se décompose à une température élevée.

Il est assez soluble dans l'eau et produit avec elle un trihydrate à 3 at. d'eau. La dissolution aqueuse de cet acide ne précipite le nitrate d'argent qu'au bout d'un certain temps.

L'acide chloro-valérosique dégage l'acide carbonique des carbonates alcalins. Il forme avec les alcalis des combinaisons neutres, analogues aux valérates; un excès d'alcali le décompose rapidement en produisant du chlorure et une matière brunâtre, qui n'a pas encore été examinée.

La solution aqueuse et moyennement concentrée des chloro-valérosates met en liberté de l'acide chloro-valérosique trihydraté quand on y ajoute un acide plus énergique; ce trihydrate se trouble à — 18°, par suite de la séparation de son eau.

Le chloro-valérosate d'argent constitue un précipité blanc, cristallin, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'acide nitrique. Ce sel se détruit peu à peu, même dans l'obscurité, et se convertit en chlorure d'argent et en un corps huileux.

L'analyse de l'acide chloro-valérosique libre et de son sel d'argent conduit pour ce dernier à la formule :

$$C_{10}\,H_{10}\,Cl_8\,O_4\,Ag = C_{10}\,H_{10}\,Cl_8\,O_3 + Ag\,O.$$

D'après cela, on peut considérer l'acide chloro-valérosique comme de l'acide valérique, dans lequel 8 at. d'hydrogène ont remplacé 8 at. de chlore, sans occasionner aucun changement de constitution.

L'acide chloro-valérosique trihydraté se représente par :

$$C_{10}\,H_{10}\,Cl_8\,O_3 + 3\,H_2\,O.$$

Les deux acides chlorés que nous venons de décrire, et dont les propriétés sont si remarquables, ont été découverts récemment par DUMAS et STAS.

Valérone.

Loewig rapporte dans son Traité de chimie (*Chemie der organischen Verbindungen* T. I, p. 123) que le valérate de chaux donne par la distillation sèche un produit huileux, qui, purifié par plusieurs rectifications, devient incolore, fluide, plus léger que l'eau, et présente la composition $C_9 H_{18} O$; ce serait, suivant Loewig, la *valérone*.

Le même auteur fait observer que, d'après ses propres expériences, l'acide valérique serait renfermé dans la racine de valériane en combinaison avec l'oxide de glycéryle, avec lequel il formerait un corps gras particulier. Il a été conduit à reconnaître ce fait en voyant que l'éther ne retire de la racine, à froid, que des traces d'acide, tandis que l'extrait alcoolique des racines préalablement traités par l'éther, fournit une quantité assez considérable d'acide valérique.

Du reste, l'auteur n'a nullement prouvé par l'expérience que, dans le résidu, il reste véritablement de l'oxide de glycéryle.

ACIDES DÉRIVÉS DE L'ESSENCE D'ANIS CONCRÈTE.

L'acide nitrique, en réagissant sur l'essence d'anis concrète, fournit, suivant son degré de concentration, des substances variables par leur nature, leur composition et leurs propriétés. (Cahours).

Lorsqu'on emploie de l'acide nitrique à 40° B., il en résulte une action des plus vives; par l'élévation de la température, il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, et l'on obtient, mais pas toujours, même en s'assujettissant à ces conditions, une substance jaune de nature résineuse. Si l'on fait usage d'un acide moins concentré, de 34° à 36° B. par exemple, il y a également une action très vive; l'essence se transforme bientôt en une matière huileuse rougeâtre, pesante, visqueuse à la température ordinaire, et qui se détruit par la distillation; par l'action prolongée de l'acide nitrique toute la matière huileuse disparaît, et, si à cette époque, on verse de l'eau sur la liqueur acide, il se dépose, par le refroidissement, des flocons jaunes qui constituent un nouvel acide azoté.

Enfin lorsqu'on fait usage d'un acide nitrique d'une densité de 20 à 24° B., l'action est beaucoup moins vive que dans les cas précédents. Il se forme alors deux produits, savoir, une matière jaune résinoïde, la même dont nous avons parlé plus haut, et un nouvel acide exempt d'azote, cristallisable en belles aiguilles, volatil sans décomposition, et qui se place tout naturellement, par l'ensemble de ses caractères, à côté de l'acide benzoïque ou de l'acide cuminique.

Acide anisique.

Formule de l'acide contenu dans le sel d'argent : C_{16} H_{12} O_{6}.
Formule de l'acide libre : C_{16} H_{12} O_{6} + H_{2} O (Cahours).

C'est sous ce nom que Cahours désigne le produit acide dont nous venons de parler en dernier lieu. Pour l'obtenir à l'état de pureté, il faut laver le produit brut à l'eau distillée froide qui ne le dissout qu'en proportion très faible ; on le dissout ensuite dans l'ammoniaque, et on fait cristalliser à plusieurs reprises le sel ammoniacal jusqu'à ce qu'il cesse d'être coloré ; en décomposant ensuite ce sel par l'acide nitrique faible, on obtient une matière blanche et cristalline qu'on lave à l'eau et dont on achève la purification en la sublimant.

L'acide anisique, à l'état de pureté, est solide, incolore, inodore, cristallisable en longues aiguilles qui possèdent beaucoup d'éclat, à peine soluble dans l'eau froide ; il se dissout en proportion assez forte dans ce liquide à la température de l'ébullition. Il est très soluble dans l'alcool, mieux à chaud qu'à froid ; il se volatilise sans décomposition. Il forme avec les alcalis et les terres des sels solubles et susceptibles de cristalliser ; avec l'ammoniaque, un sel qu'on peut obtenir en cubes de plusieurs lignes de côté ; enfin avec les oxides de plomb et d'argent (C_{16} H_{12} O_{6} A*g* O) il donne des sels peu solubles à froid, et que l'eau bouillante laisse déposer par le refroidissement sous forme d'écailles nacrées, cristallines et très brillantes.

Il précipite les persels de fer, et donne une réaction toute particulière lorsqu'on le distille en présence d'un excès de base alcaline. En employant 7 à 8 parties de baryte caustique pour une d'acide anisique cristallisé, il passe une substance huileuse

plus légère que l'eau, très volatile, douée d'une odeur agréable et douce qui se rapproche un peu de celle des amandes amères, et à laquelle CAHOURS donne le nom d'*anisol*.

Acide nitro-anisique.

Formule de l'acide contenu dans le sel d'argent : C_{16} H_{10} N_2 O_9.

Formule de l'acide cristallisé : C_{16} H_{10} N_2 O_9 + H_2 O (CAHOURS).

Lorsqu'on fait bouillir l'essence d'anis concrète avec de l'acide nitrique à 36° B., et qu'on prolonge l'action jusqu'à ce que tout soit dissous, l'eau détermine dans la liqueur acide la précipitation de flocons jaunâtres. Ceux-ci constituent l'acide nitro-anisique impur. Pour le purifier, il faut laver le produit précédent à l'eau distillée jusqu'à ce qu'elle ait perdu toute saveur acide, dissoudre le produit dans l'ammoniaque et faire cristalliser le sel jusqu'à ce qu'il cesse d'être coloré. Le sel ammoniacal ainsi purifié, étant dissous dans l'eau, puis décomposé par un acide, laisse précipiter l'acide nitro-anisique, qu'on achève de purifier à l'aide de lavages à l'eau distillée.

Ainsi préparé, l'acide nitro-anisique se présente sous la forme d'une substance d'un blanc légèrement jaunâtre. Il est très peu soluble dans l'eau, même chaude ; l'eau bouillante, lorsqu'elle en est saturée, l'abandonne par le refroidissement sous forme de petites aiguilles microscopiques et brillantes. L'alcool le dissout assez bien à chaud ; par l'évaporation spontanée, la liqueur, si elle n'est pas saturée, le laisse déposer sous forme cristalline.

Par une distillation ménagée, une partie de cet acide se sublime sous forme d'une poudre légère, blanc jaunâtre, tandis qu'une autre portion noircit et se décompose en répandant une odeur toute particulière. Lorsqu'on le chauffe en vase clos avec de la baryte caustique et qu'on élève peu à peu la température, l'acide se change en une matière noire et acide qui reste combinée avec l'alcali ; si l'on chauffe rapidement, la baryte devient incandescente, et il se produit un dépôt abondant de charbon.

Cet acide forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels très solubles ; avec la baryte, la chaux et la magnésie, des sels

peu solubles; enfin avec les oxides de plomb et d'argent, des sels entièrement insolubles.

Anisol.

Formule : $C_{14}\ H_{14}\ O_2$ (CAHOURS).

CAHOURS désigne sous le nom d'*anisol* le produit qui prend naissance, lorsqu'on distille l'acide anisique cristallisé avec un excès de baryte.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique, bouillant vers 150°, réfractant fortement la lumière, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

D'après ce qu'on sait de la distillation des acides organiques en présence d'un excès de base, on aurait dû penser que tout l'oxigène de l'acide anisique se combinerait avec une quantité proportionnelle de carbone pour former de l'acide carbonique qui se serait porté sur l'alcali, tandis que les éléments restants se seraient dégagés pour former un carbure d'hydrogène. Rien de semblable n'a lieu ici : 4 at. d'oxigène seulement se combinent avec 2 at. de carbone, et il se dégage un composé renfermant 2 at. d'oxigène. Ce fait signalé par CAHOURS, est le premier de ce genre qui ait été obtenu jusqu'à présent.

Voici l'équation qui exprime la formation de ce nouveau composé :

$$C_{16}\ H_{14}\ O_6 + 2\ Ba\ O = 2\,(C\ O_2,\ Ba\ O) + C_{14}\ H_{14}\ O_2.$$

Ce nouveau produit donne avec le chlore, le brome et l'acide nitrique des composés cristallins.

On voit qu'il renferme 1 éq. d'hydrogène de plus que l'hydrure de benzoïle.

ACIDE OENANTHIQUE.

Formule de l'acide anhydre : $C_{14}\ H_{26}\ O_2$ (PELOUZE et J. L.).
Formule de l'hydrate : $C_{14}\ H_{26}\ O_2 + H_2\ O$.

Cet acide se rencontre dans beaucoup de liquides fermentés, dans l'huile de blé, et notamment dans les vins, en combinaison avec l'oxide d'éthyle.

Lorsqu'on distille le vin ou la lie de vin, il passe, dans les der-

nières portions, avec l'eau, un liquide léger et oléagineux, qui est souvent verdâtre en raison de l'oxide de cuivre qu'il tient en dissolution. Ce liquide est l'éther œnanthique ; c'est avec lui qu'on prépare l'œnanthate de potasse, et, avec ce sel, l'acide œnanthique.

Le mot *œnanthique* (οἶνον, vin, et ἄνθος bouquet) a été appliqué à ce corps pour rappeler l'odeur particulière qui caractérise la combinaison qu'il forme avec l'oxide d'éthyle.

Pour préparer l'acide œnanthique, on décompose par un acide minéral la dissolution concentrée de son sel de potasse, en chauffant doucement le mélange ; l'acide œnanthique vient alors surnager à l'état d'une huile inodore. Après l'avoir purifié par des lavages à l'eau bouillante, on le dessèche sur du chlorure de calcium.

L'hydrate d'acide œnanthique est, à 12°,5, de la consistance du beurre ; il est d'un blanc éclatant, sans saveur ni odeur. Au-dessus de 12°,5, il fond en une huile incolore qui rougit le tournesol et se dissout aisément dans les alcalis, en donnant des combinaisons savonneuses. Il est insoluble dans l'eau ; il se mêle, au contraire, très bien avec l'alcool, l'éther et les huiles.

Lorsqu'on soumet cet hydrate à la distillation, il se décompose en eau qui passe la première, et en acide anhydre que l'on recueille en dernier. Dans cette réaction, le point d'ébullition de l'hydrate s'élève de 260° à 293° ou 294° ; le résidu brunit alors légèrement.

L'acide œnanthique anhydre est blanc et plus solide que l'hydrate ; il fond à 31° C.

Une dissolution alcoolique d'acide œnanthique hydraté se décompose, par l'évaporation à l'air, en acide anhydre qui se dépose à l'état cristallin, et en un autre hydrate à deux atomes d'eau (Mulder).

Œnanthates. — Parmi les combinaisons que l'acide œnanthique forme avec les bases, on n'a étudié d'une manière précise que le sel à base d'oxide d'éthyle.

Lorsqu'on ajoute assez de potasse à une solution d'acide œnanthique pour faire disparaître la réaction acide, le mélange se

prend en une bouillie composée d'aiguilles déliées et soyeuses, C'est l'*œnanthate de potasse acide.*

L'éther œnanthique $C_{18} H_{36} O_3 = C_{14} H_{26} O_2 + C_4 H_{10} O$ (PELOUZE et J. L. MULDER) se décompose, par la potasse caustique, en œnanthate de potasse; c'est ce dernier sel que l'on emploie dans la préparation de l'acide œnanthique.

La liqueur huileuse qui passe dans la distillation de l'eau-de-vie de raisin est un mélange d'éther œnanthique et d'hydrate d'acide œnanthique; elle est colorée en vert par un peu d'oxide de cuivre. Pour en séparer l'acide libre, on la fait bouillir avec une solution diluée de carbonate de soude; l'éther se rend alors à la surface du liquide. On l'obtient incolore à l'aide de la distillation; les dernières portions qui passent sont exemptes d'eau.

A l'état de pureté, l'éther œnanthique est incolore, très fluide, d'une odeur vineuse qui étourdit quand on la respire de près. Sa saveur est forte et désagréable. Il est fort soluble dans l'alcool, l'éther, et même dans l'esprit de vin ordinaire. Sa densité, à l'état liquide, est de 0,862; à l'état de vapeur, elle est de 10,4769 = 2 volumes Il bout entre 225° et 230°.

Les alcalis caustiques décomposent aisément l'éther œnanthique; l'acide carbonique et l'ammoniaque n'y exercent aucune action sensible.

Il importe de noter que l'odeur de cet éther ne ressemble aucunement à ce qu'on appelle le *bouquet* des vins, mais qu'elle est au contraire de la nature de celle qui est particulière aux tonneaux ou aux bouteilles vides, où s'est trouvé un vin quelconque.

Lorsqu'on chauffe de l'hydrate d'acide œnanthique avec du sulfovinate de potasse, il se produit du sulfate de potasse acide et de l'éther œnanthique.

ACIDE ROCCELLIQUE.

Formule probable de l'acide cristallisé : $C_{17} H_{32} O_4$ (J. L.).

Cet acide a été découvert par HEEREN dans le *Roccella tinctoria.*

Pour le préparer, on épuise ce lichen par une dissolution d'ammoniaque caustique; on étend d'eau l'extrait produit et on le

précipite par une dissolution de chlorure de calcium. Il se dépose ainsi du roccellate de chaux, que l'on chauffe doucement avec de l'acide hydrochlorique dilué pour en séparer l'acide roccellique. On dissout ce dernier dans l'éther et on abandonne la solution à l'évaporation spontanée.

L'acide roccellique ainsi obtenu cristallise en aiguilles incolores, déliées, à éclat soyeux, et que le microscope fait reconnaître pour être de petites tables carrées. Il est insoluble dans l'eau, à chaud et à froid; l'alcool le dissout aisément, car 100 parties de ce liquide (de 0,819 densité) en prennent 55 parties à la température de l'ébullition. L'éther le dissout également.

L'acide roccellique fond à 130° et se concrète à 122°. Il partage la plupart des propriétés des acides gras.

Les *roccellates* alcalins se dissolvent dans l'eau, en donnant des liquides qui moussent comme du savon; toutefois, à l'état concentré, ces dissolutions ne deviennent pas filantes comme celles des autres savons.

Le roccellate de potasse cristallise en lamelles déliées.

Le sel de chaux constitue un précipité blanc, insoluble dans l'eau, et contenant 15,9 pour cent de chaux (HEEREN).

Quant au roccellate d'argent, il n'a pas encore été examiné.

ACIDE CUMINIQUE ET ESSENCE DE CUMIN.

Acide cuminique.

Formule de l'acide supposé anhydre : $C_{20}\ H_{22}\ O_3$.

Formule de l'acide libre : $C_{20}\ H_{22}\ O_3 + H_2\ O$ (GERHARDT et CAHOURS).

Cet acide a été découvert par GERHARDT et CAHOURS. Il se produit par l'action des substances oxigénantes sur l'essence de cumin (*Cuminum Cyminum*).

Pour le préparer, on fait fondre de la potasse caustique et on y laisse tomber goutte à goutte de l'essence de cumin. Celle-ci se solidifie immédiatement, en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène; on dissout la masse dans l'eau, et l'on enlève avec une pipette la petite quantité d'huile neutre qui ne s'est point volatilisée. Ensuite on y ajoute un léger excès d'acide ni-

trique, qui précipite tout l'acide cuminique à l'état de flocons blancs ou jaunâtres suivant la pureté de l'essence employée. On jette le précipité sur un filtre, et, après l'avoir convenablement lavé, on le chauffe dans une capsule. De cette manière l'acide entre en fusion et se débarrasse de toute l'eau qui y adhère; par le refroidissement, il se prend en masse et l'eau peut facilement en être décantée. Enfin on le distille, pour le purifier d'une certaine quantité de résine, et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Ainsi préparé, l'acide cuminique se présente à l'état de tables prismatiques, parfaitement blanches et d'une rare beauté. Sa saveur est franchement acide, son odeur quoique faible rappelle celle des punaises. Il entre en fusion à 92°, et peut être distillé sans altération. Sa vapeur est acide et suffocante. Il se sublime facilement en donnant des aiguilles très longues.

Il est presque insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout une petite quantité qui se précipite par le refroidissement. L'alcool et l'éther le dissolvent avec facilité.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide cuminique sans se colorer, lorsque ce dernier est pur.

Soumis à la distillation sèche avec un excès de baryte caustique, l'acide cuminique donne un hydrogène carboné, analogue au benzole, et auquel GERHARDT et CAHOURS donnent le nom de *cumène*.

Cuminates.

L'acide cuminique est un acide assez puissant; il est aussi énergique que l'acide benzoïque. Avec les oxides métalliques, il produit des sels bien caractérisés qu'on obtient soit directement, soit par double décomposition.

Cuminate de potasse. — C'est un sel déliquescent qui ne s'obtient point sous forme régulière.

Cuminate d'ammoniaque. — Houppes déliées qui ternissent à l'air.

Cuminate de baryte. — Paillettes nacrées, d'une blancheur éclatante. Leur composition, à 100°, s'exprime par C_{20} H_{22} O_3, *Ba* O (GERHARDT et CAHOURS).

Cuminate d'argent. — En ajoutant du nitrate d'argent à une

solution de cuminate d'ammoniaque, on obtient un précipité blanc, caillebotteux, qui noircit rapidement à la lumière. Sa composition, à 100°, se représente par $C_{20} H_{11} O_3$, Ag O (GERHARDT et CAHOURS). Par la calcination, ce sel laisse un résidu de protocarbure d'argent (CAg). Soumis à la distillation sèche, il se décompose en acide cuminique, acide carbonique, cumène, protocarbure d'argent et charbon, sans donner de gaz inflammable.

Cuminate d'oxide d'éthyle.—$C_{20} H_{11} O_3$, $C_4 H_{10} O$ (GERHARDT et CAHOURS). Pour préparer ce corps, on fait passer, à refus, de l'acide hydrochlorique sec dans une dissolution saturée d'acide cuminique dans l'alcool anhydre. Dès que le gaz n'est plus absorbé, on chauffe le liquide au bain-marie, pour en chasser l'éther hydrochlorique ainsi que l'alcool excédant. On distille ensuite le résidu, et, après avoir lavé le produit avec du carbonate de soude, on le rectifie sur du massicot. Ainsi préparé, l'éther cuminique est liquide, incolore et d'une odeur de pomme fort agréable. Il bout à 240°; sa vapeur pèse 6,65 = 4 volumes (d'après le calcul 6,58).

Une dissolution étendue de cuminate d'ammoniaque n'occasionne pas de précipité dans les eaux de chaux et de baryte, ni dans des dissolutions moyennement concentrées de chlorure de baryum et de chlorure de calcium. Mais elle donne un précipité chamois avec les sels de peroxide de fer, et d'un bleu clair avec les sels de bioxide de cuivre.

Produits de décomposition de l'acide cuminique.

Cumène.—$C_{18} H_{24}$ (GERHARDT et CAHOURS).—En soumettant à la distillation sèche un mélange intime de 6 parties d'acide cuminique cristallisé et de 24 parties de baryte, on obtient, dans le récipient, un liquide parfaitement incolore, d'une odeur suave fort agréable, et qui ressemble beaucoup à celle du benzole. Ce liquide réfracte considérablement la lumière, bout à 144°, et distille sans subir aucune altération. La densité de sa vapeur se représente par 3,96 = 4 volumes; le calcul exige 4,12. La formation de ce corps par l'acide cuminique est absolument identique avec celle du benzole par l'acide benzoïque.

Le cumène est insoluble dans l'eau, fort soluble au contraire dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles. La potasse est sans action sur lui, ni dissoute, ni en fusion. L'acide nitrique le transforme en une matière cristalline particulière qui n'a pas encore été examinée. L'acide sulfurique de Nordhausen forme avec lui un acide particulier, analogue à l'acide sulfobenzidique de MITSCHERLICH.

Il est à remarquer que le cumène est isomérique avec le rétinylène, obtenu par PELLETIER et WALTER dans la distillation des résines.

Acide sulfo-cuménique. — Lorsque, d'après GERHARDT et CAHOURS, on agite 1 partie de cumène avec 2 parties d'acide sulfurique de Nordhausen, ces deux corps se mélangent, en se colorant en rouge. Si l'on y ajoute ensuite de l'eau, le liquide se décolore sans que le cumène s'en sépare; en saturant à chaud la dissolution par du carbonate de baryte, on obtient, en même temps que du sulfate de baryte, un sel soluble qui cristallise en paillettes nacrées d'un grand éclat. Séché à 100°, ce sel présente la composition C_{18} H_{22} S_2 O_5, B*a* O. Il est fort soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution aqueuse ne produit point de précipités dans les solutions de chlorure de chaux, d'acétate de plomb, de bichlorure de mercure, de chlorure de cuivre, de chlorure de nickel, de bismuth, etc. (GERHARDT et CAHOURS).

Le retinylène de PELLETIER et WALTER donne également avec l'acide sulfurique de Nordhausen un acide particulier, dont le sel de baryte présente la même composition que le sel dont nous venons de parler. Cependant ce sulfo-rétinylate cristallise mal, et est beaucoup moins soluble que le sulfo-cuménate à même base (GERHARDT et CAHOURS).

Essence de cumin.

D'après les recherches de GERHARDT et CAHOURS, l'essence qui préexiste dans la graine de cumin (*Cuminum Cyminum*), et qu'on en retire par une simple distillation avec de l'eau, est un mélange de deux huiles, dont l'une est oxigénée, et l'autre exempte d'oxigène. Elle renferme en outre une petite quantité d'acide cuminique et de résine.

L'essence de carvi ou de cumin des prés (*Carum Carvi*), ne contient aucun des principes que nous venons de nommer. Suivant VOELKEL, l'essence brute bout à 205°; il se volatilise d'abord une huile renfermant peu d'oxigène (86,1 carbone, 11,1 hydrogène et 2,8 oxigène), et, vers la fin, une autre contenant une plus grande quantité d'oxigène (78,60 carbone, 9,22 hydrogène et 12,18 oxigène).

Les deux principes qui constituent la première essence ont été désignés par GERHARDT et CAHOURS, sous les noms de *cuminol* et de *cymène*. On parvient facilement à les isoler. Pour obtenir le premier, on n'a qu'à maintenir l'essence brute dans un bain d'huile à 200° C., jusqu'à ce qu'il n'en distille plus rien; le résidu, distillé à son tour dans un courant d'acide carbonique, donne le cuminol à l'état de parfaite pureté. Le cymène ou hydrogène carboné de l'essence de cumin est renfermé dans les portions volatiles, recueillies à 200°; on distille celles-ci, deux ou trois fois, sur de la potasse caustique en fusion, qui retient tout le cuminol dont elles sont chargées.

Cuminol. — $C_{20} H_{24} O_2$ = 4 volumes de vapeur (GERHARDT et CAHOURS). — C'est une huile incolore ou légèrement jaunâtre, d'une odeur de cumin très forte et persistante, d'une saveur âcre et brûlante. Son point d'ébullition est à 225°; sa densité est de 0.969 à 14°. Lorsqu'on le maintient en ébullition à l'air, il se résinifie en partie; à l'abri de l'air, il distille sans s'altérer. Il s'acidifie promptement à l'air, à la température ordinaire, en se transformant en acide cuminique. Une dissolution bouillante de potasse caustique le transforme en cuminate de potasse; la potasse en fusion opère cette décomposition d'une manière instantanée, avec dégagement d'hydrogène. Le chlore humide, ainsi qu'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, le convertit également en acide cuminique. L'acide nitrique concentré se comporte d'une manière semblable.

Le potassium, chauffé légèrement avec le cuminol, le décompose vivement avec dégagement d'hydrogène, en donnant naissance à une masse gélatineuse qui se transforme à l'air en cuminate de potasse. Si l'on opère la décomposition dans un vase

ouvert, la réaction est tellement énergique que la masse s'enflamme.

Le chlore sec transforme le cuminol en un liquide jaunâtre de la composition C_{20} H_{22} Cl_2 O_2, qui, exposé à l'air humide, se transforme rapidement en acide cuminique cristallisé. Le brome se comporte de la même manière (Gerhardt et Cahours).

L'analogie que les corps dérivés de l'essence de cumin oxigénée présentent avec ceux auxquels l'essence d'amandes amères donne naissance, permet de supposer l'existence d'un radical commun dans le cuminol, l'acide cuminique, etc. Ce radical, que l'on peut appeler *cumyle*, donnerait naissance aux combinaisons suivantes :

C_{20} H_{22} O_2 Cumyle, radical inconnu.

C_{20} H_{22} O_2, H_2 Hydrure de cumyle ou essence de cumin (oxigénée).

C_{20} H_{22} O_2, O. Acide contenu dans les cuminates.

C_{20} H_{22} O_2, O + H_2 O. Acide cuminique cristallisé.

C_{20} H_{22} O_2, Cl_2. Chlorure de cumyle, etc.

Cymène. — C_{20} H_{28} = 4 vol. de vapeur (Gerhardt et Cahours). — Cet hydrogène carboné, qui accompagne constamment le cuminol dans l'essence de cumin, se présente sous la forme d'un liquide incolore et réfractant fortement la lumière. Il possède une odeur citronée très agréable; sa densité est de 0,861 à 14°. Son point d'ébullition est fixe à 175°; il distille sans altération. L'air est sans action sur lui.

L'acide sulfurique concentré ne l'attaque pas à froid; l'acide sulfurique fumant le dissout en donnant naissance à un acide particulier, dont le sel de baryte cristallise en paillettes nacrées de la composition C_{20} H_{26} S_2 O_6, Ba O (Gerhardt et Cahours).

Le chlore et le brome l'attaquent aisément. La potasse est sans action sur lui. L'acide nitrique bouillant produit avec lui un acide particulier qui n'a pas encore été examiné.

D'après Gerhardt et Cahours, ce cymène est identique avec l'hydrogène carboné, que l'on obtient en distillant du camphre avec l'acide phosphorique anhydre.

ACIDE EUGÉNIQUE, ESSENCE DE GIROFLE ET SUBSTANCES CONGÉNÈRES.

Acide eugénique.

On ne connaît pas avec certitude la formule de cet acide, ni à l'état anhydre, ni à l'état d'hydrate.

Il a été découvert par Bonastre; Ettling l'a, le premier, préparé à l'état de pureté.

L'huile volatile que l'on obtient en distillant les clous de girofle avec de l'eau, se compose d'un mélange d'acide eugénique et d'hydrogène carboné C_{10} H_{16}. Lorsqu'on mêle le produit brut avec son volume d'une lessive de potasse concentrée, il se prend en une masse butyreuse et cristalline. En y ajoutant de l'eau et en chauffant doucement, on en sépare l'huile hydro-carbonée, tandis que l'eugénate de potasse se dissout. Les dernières traces de l'huile indifférente peuvent être expulsées de la dissolution par la distillation du liquide. A l'aide d'un acide minéral, on sépare alors du résidu l'acide eugénique que l'on purifie par de nouvelles distillations.

L'acide eugénique hydraté se présente sous la forme d'un liquide incolore, oléagineux, ayant une densité de 1,079 et l'odeur de la fleur de girofle. Il rougit le tournesol, possède une saveur épicée, âcre et brûlante, et bout à 243°. Il sature parfaitement les alcalis et forme des sels cristallisables avec la potasse et la baryte.

Le sel préparé directement avec l'eau de baryte et l'acide, renferme environ 83 p. c. d'acide; lorsqu'on le traite par de l'alcool et qu'on évapore la solution, il se sépare des cristaux d'un sel contenant 68 p. c. d'acide.

Avec l'oxide de plomb, l'acide eugénique forme un sel surbasique, composé de 62, 61 oxide de plomb et 37, 39 acide.

En admettant que le second sel de baryte (à 32 p. c. de baryte) est le sel neutre, et que le sel de plomb renferme, pour 5 atomes d'oxide, 2 atomes d'acide, on arrive au nombre 2033 pour le poids atomique de l'acide.

Voici les résultats qu'Ettling et Boeckmann ont obtenus par l'analyse de l'hydrate :

	BOECKMANN.		ETTLING.
Carbone	72,696	—	72,633
Hydrogène	7,344	—	7,437
Oxigène	19,870	—	19,920

Si cet hydrate renferme 1 at. d'eau, qui se trouve remplacé, dans le sel de baryte, par 1 at. de baryte, la formule de l'acide eugénique libre serait la suivante :

20 at. de carbone	1528,7	—	73,55
24 — d'hydrogène	149,7	—	7,20
4 — d'oxigène	400,0	—	19,25
	2078,4	—	100,00

Les analyses d'Ettling et de Boeckmann s'accordent plutôt avec la formule $C_{24}\ H_{30}\ O_{5}$.

Lorsqu'on traite, d'après Dumas, les clous de girofle par de l'alcool, pour en extraire la caryophilline, et qu'on les distille ensuite avec de l'eau pour en retirer l'huile essentielle, on obtient de l'acide eugénique entièrement exempt d'huile indifférente; cet acide, préalablement privé d'eau par quelques rectifications, a donné à l'analyse 69,97 — 70 carbone, 7,1 — 7,23 hydrogène et 22,9 — 22,8 oxigène, nombres d'où l'on déduit la formule $C_{20}\ H_{26}\ O_{5}$. Cet acide différerait donc de la substance qu'Ettling et Boeckmann ont examinée, par 1 at. d'eau qu'il contiendrait en moins ; il bout également à une température moins élevée, savoir : entre 153° et 155° (Dumas).

Selon Dumas, l'acide eugénique, qui est un hydrate comme tous les acides analogues, se combine avec la potasse, en donnant un sel acide, sans perdre son eau d'hydrate.

Ce sel cristallise dans l'alcool; sa formule se représente, d'après Dumas, par

$$C_{40}\ H_{48}\ O_{10} + KO.$$

Il renferme 12 p. c. de potasse ; il serait peut-être plus exact de le représenter par

$$C_{40}\ H_{30}\ O_9 + KO = 2\ C_{20}\ H_{24}\ O_4 + \left\{ \begin{array}{l} KO \\ H_2O \end{array} \right.$$

formule qui s'accorderait mieux avec le calcul.

La densité de cet acide, à l'état de vapeur, a été trouvée par DUMAS égale à 6, 4 ; le calcul exigerait 6,07.

L'acide eugénique analysé par DUMAS donne, par la distillation, un résidu qui se colore de plus en plus ; si l'on a soin de rectifier l'acide dans un courant d'acide carbonique, il devient parfaitement incoloré ; c'est donc à l'action de l'air qu'est due la coloration.

ETTLING a trouvé dans l'huile de girofle brute, telle qu'on l'extrait des clous, 74,628 carbone, 8,154 hydrogène et 17,218 oxigène. L'huile indifférente contenait 88,38 carbone et 11,70 hydrogène.

Si l'on exprime la composition de l'huile indifférente par C_{20} H_{32}, formule qui s'accorde parfaitement avec ces résultats de l'analyse, on voit que l'acide, analysé par ETTLING, serait cette même huile renfermant 4 équiv. d'oxigène en place d'un nombre égal d'équivalents d'hydrogène.

Caryophilline.

En versant sur des clous de girofle de l'alcool, de manière à les en couvrir entièrement, on voit se former dans le liquide alcoolique, après quelques jours de contact, une foule de cristaux jaunâtres et soyeux, très déliés. Par l'ébullition, ces cristaux se dissolvent, et le liquide filtré dépose alors, par le refroidissement, des cristaux de *caryophilline*. En distillant les clous avec de l'eau, on en retire, comme nous l'avons déjà dit, un mélange de deux huiles essentielles ; la liqueur aqueuse dépose, à la longue, des paillettes nacrées d'*eugénine*.

La composition de ces deux principes cristallins paraît être dans une certaine corrélation avec celle de l'acide eugénique et de l'huile indifférente des fleurs de girofle.

La caryophilline ne se rencontre pas en quantité égale dans toutes les variétés de girofle; celle des Indes orientales paraît en contenir la plus forte proportion (LODIBERT).

En traitant la solution alcoolique et bouillante de la caryophilline par le charbon animal, on en sépare une matière résineuse et jaune.

La caryophilline cristallise en aiguilles déliées, réunies en faisceaux. Elle est incolore, sans saveur ni odeur, et rude au toucher; son point de fusion est très élevé, en sorte qu'il est difficile de la fondre sans l'altérer (DUMAS).

D'après BONASTRE, elle se sublime, en partie, en cristaux blancs.

Elle est peu soluble dans l'alcool froid; elle s'y dissout mieux à chaud, et particulièrement aussi dans l'éther.

Dans l'acide sulfurique concentré elle se dissout, à froid, avec une couleur rouge; le mélange noircit par l'échauffement; en ajoutant de l'eau à la solution rouge, on en sépare des flocons de même couleur.

L'acide nitrique concentré transforme la caryophilline en une matière résinoïde.

Les alcalis aqueux dissolvent, à chaud, une certaine quantité de caryophilline.

D'après les expériences de DUMAS, la caryophilline renferme 79,5 — 79,1 carbone, 10,5 — 10,46 hydrogène, 10 — 10,44 oxigène. Ces nombres ont été confirmés par ETTLING; ils conduisent à la formule $C_{20}\ H_{32}\ O_2$ qui est la même que celle du camphre des laurinées, ou qui exprime tout simplement la com position d'un oxide de l'huile de girofle indifférente.

Eugénine.

Ce corps a été obtenu par BONASTRE dans l'eau distillée de girofle, sous la forme de paillettes jaunâtres et nacrées. DUMAS y a trouvé 72,25 carbone, 6,4 hydrogène et 20,11 oxigène, résultats qui s'accordent très bien avec la formule empirique de l'acide eugénique $C_{24}\ H_{30}\ O_6$, que l'on peut déduire des expériences d'ETTLING. DUMAS, au contraire, les interprète par $C_{20}\ H_{24}\ O_4$; d'après cette formule l'eugénine serait un isomère de l'acide eugénique tel que nous l'avons considéré, en nous basant sur les expériences d'ETTLING.

ACIDES GRAS DU BEURRE DE COCO, DU BEURRE DE MUSCADE ET DE L'HUILE DE PALME.

Acide cocinique.

Synonyme : *acide cocostéarique.*

Formule de l'acide contenu dans le sel d'argent : $C_{27}\ H_{52}\ O_3$ (BROMEIS).

Formule de l'hydrate : $C_{27}\ H_{52}\ O_3 + H_2\ O$.

C'est l'acide cristallisable que renferme le beurre de coco.

On obtient le beurre de coco en exprimant le fruit desséché du cocotier entre des plaques chaudes ou bien en le faisant bouillir avec de l'eau.

Le beurre de coco est blanc, et possède la consistance de la graisse ; il fond entre 20 et 22° et se solidifie à 18°. Sa saveur et son odeur sont désagréables et rappellent celles du fromage. Il rancit promptement ; il se distingue des autres corps gras par sa grande solubilité dans l'alcool.

Pour se procurer l'acide cocinique, on saponifie le beurre de coco par un alcali, comme dans la préparation des autres acides gras ; on décompose le savon par un acide minéral, et l'on exprime convenablement, entre du papier joseph, les acides gras concrets, mis ainsi en liberté, jusqu'à ce que le papier ne s'imbibe plus de matière liquide. Ensuite on saponifie de nouveau, par de la soude, la substance exprimée ; on dissout le savon dans l'eau, et après l'avoir séparé à l'aide du sel marin, on le décompose par de l'acide tartrique. Enfin, pour purifier l'acide gras ainsi obtenu, on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool jusqu'à ce que son point de fusion soit constant (BROMEIS).

L'acide cocinique pur n'a aucune odeur, il est d'un blanc éclatant, fond à 35° et se prend, par le refroidissement, en une masse amorphe, diaphane aux bords, et de l'aspect de la porcelaine. Il ne s'altère pas par la distillation. Quand on le fait fondre avec de l'oxide de plomb, il perd 4 p. c. d'eau.

Cocinates. — L'acide cocinique donne avec les alcalis des sels qui ressemblent aux savons des autres acides gras.

Le *cocinate d'argent* constitue un précipité blanc, insoluble dans l'eau.

L'*éther cocinique* s'obtient en saturant par du gaz chlorhydrique une dissolution d'acide cocinique dans l'alcool. On l'agite avec du carbonate de soude, et, après l'avoir lavé avec de l'eau, on le purifie par la distillation ou en l'abandonnant sur des fragments de chlorure de calcium. Il est incolore, très fluide et possède une agréable odeur de pommes.

L'analyse de ce corps a donné 74,88 carbone, 12,84 hydrogène et 12,28 oxigène (BROMEIS).

Acide myristique.

Formule de l'acide renfermé dans le sel de baryte et le sel de potasse : $C_{28} H_{54} O_3$. Symbole: $\overline{My}$.

Formule de l'acide cristallisé : $C_{28} H_{54} O_3 + H_2 O$ (PLAYFAIR).

Cet acide se trouve, en combinaison avec l'oxide de glycéryle, dans la partie solide du beurre de muscade.

Le beurre de muscade s'obtient, comme on le sait, en exposant la semence du muscadier (*Myristica moschata*) à la vapeur de l'eau bouillante, et en l'exprimant ensuite entre des plaques de fer chauffées. Il renferme deux graisses : l'une blanc-rougeâtre et onctueuse, l'autre blanche et cristalline.

Le beurre de muscade exprimé se distingue aisément des autres corps gras solubles en ce qu'il se dissout parfaitement dans 4 parties d'alcool bouillant, et donne par le refroidissement du liquide, du myristate de glycéryle à l'état d'aiguilles déliées et soyeuses; ce sel, traité par la potasse caustique, donne du myristate de potasse, d'où l'on peut extraire l'acide myristique par l'intermédiaire des acides minéraux.

L'acide myristique, ainsi séparé, s'obtient à l'état de pureté par quelques cristallisations dans l'alcool ou l'éther.

Cet acide, cristallisé dans l'alcool, se présente sous la forme de paillettes blanches, brillantes et d'un éclat soyeux. Il fond entre 48° et 49°, et se prend, par le refroidissement, en une masse qui présente une texture cristalline fort distincte. Il est

fort soluble dans l'alcool et l'éther ; la solution, dans ce dernier véhicule, saturée à chaud, dépose par le refroidissement la plus grande partie de l'acide, à l'état cristallisé.

L'acide myristique est vivement attaqué par l'acide nitrique ; la portion d'acide qui ne se dissout pas présente la composition et toutes les propriétés de l'acide non traité par l'acide nitrique.

La distillation sèche décompose l'acide myristique (PLAYFAIR).

Myristates.— Les combinaisons de l'acide myristique avec les alcalis se distinguent des autres savons par leur solubilité dans l'alcool ; leurs solutions aqueuses ne deviennent pas filantes par la concentration ; de même, elles ne se troublent pas par l'addition de beaucoup d'eau (PLAYFAIR).

L'*éther myristique* est un liquide huileux incolore et transparent, d'une densité de 0,864 ; il est insoluble dans l'eau et se mêle avec l'alcool et l'éther. On y a trouvé, par l'analyse, 74,30 — 74,34 carbone, 12,48 — 12,34 hydrogène et 13,22 — 13,32 oxigène, nombres qui s'accordent le mieux avec la formule suivante :

$$2\,\overline{My} + \left\{ \begin{array}{ll} Ae & O \\ H_2 & O \end{array} \right.$$

Pour se procurer le *myristate d'oxide de glycéryle* (la myristine), on traite à froid le beurre de muscade par de l'alcool ; on exprime le résidu insoluble entre du papier-joseph, pour le dissoudre dans l'éther bouillant ; on filtre et on laisse refroidir. Cette opération doit être répétée plusieurs fois si l'on veut obtenir un produit pur. La solution éthérée se prend ordinairement en une bouillie composée de petits cristaux. On purifie ceux-ci en les exprimant de nouveau et en les faisant cristalliser une seconde fois.

La myristine pure forme des aiguilles soyeuses qui fondent à 31° en une huile transparente ; elle se mêle en toutes proportions avec l'éther bouillant et cristallise par le refroidissement de ce liquide. Elle est moins soluble dans l'alcool absolu. Elle se distingue des autres combinaisons d'oxide de glycéryle par la résistance qu'elle oppose à l'action des alcalis aqueux ; ce n'est qu'en

la faisant fondre avec de la potasse solide qu'on parvient à la décomposer complétement. L'acétate de plomb basique l'attaque également par une ébullition prolongée, il se produit alors du myristate de plomb basique, et l'on trouve, dans la portion liquide du mélange, de l'oxide de glycéryle qu'on peut mettre en évidence après en avoir éloigné l'excédant de sel de plomb à l'aide de l'hydrogène sulfuré.

Soumise à la distillation sèche, la myristine donne de l'acroléine, sans acide sébacique.

Playfair a trouvé dans la myristine 75,55 carbone, 12.18—12,22 hydrogène et 12,27—12,23 oxigène. Cette composition ne s'accorde aucunement avec la formule de la glycérine, telle qu'on l'admet actuellement; mais on y remarque, comme dans celle de toutes les combinaisons formées par l'oxide de glycéryle (huiles grasses et graisses solides), un excès de carbone sur le carbone renfermé dans l'hydrate des acides qui constituent ces combinaisons. Cette différence ne devrait pas se présenter si ces acides y étaient réellement unis à un oxide contenant 5 atomes d'oxigène. Si l'on exprime l'oxide de glycéryle par $C_3H_4O = Gly$, la formule $\overline{My} + Gly$ s'accorderait très bien avec le carbone obtenu à l'analyse de la myristine; la formule $2\,\overline{My} + Gly$ s'accorderait à la fois avec le carbone et avec l'hydrogène; il en est de même pour la formule $2\,(\overline{My}, H_2O) + 2\,(\overline{My}, Gly)$ (Playfair).

Le *myristate de potasse* renferme 17,39 pour cent de potasse.

Le *myristate de baryte*, $\overline{My}$, Ba O (Playfair) est blanc, insoluble, et renferme 28,97 pour cent de baryte.

Le *myristate d'argent* renferme 34,67 oxide d'argent (d'après le calcul, 34,32); il se dissout dans l'ammoniaque et cristallise à l'état de tables brillantes (Playfair).

En doublant la formule de l'acide œnanthique, on remarque qu'elle renferme 2 atomes d'hydrogène de moins et 1 atome d'oxigène de plus que celle de l'acide myristique (Playfair).

L'alcool, par lequel on a traité le beurre de muscade renferme une graisse solide, ainsi qu'une graisse liquide, et donne, par l'évaporation, une masse butyreuse qui, distillée avec de l'eau, fournit une huile volatile douée d'une odeur aromatique. En

distillant alors le résidu qui reste, seul, on obtient encore une petite portion d'huile volatile, puis il passe un corps cristallin, blanc, analogue à la paraffine, et il reste enfin une masse noire, qui se saponifie avec les alcalis, et se dissout aisément dans l'eau et l'alcool. Cette masse noire, dissoute dans l'alcool étendu et abandonnée à l'air, sépare d'abord une matière huileuse, noire, et plus tard on y remarque des cristaux blancs qui présentent des propriétés acides (PLAYFAIR).

Acide palmitique.

Formule de l'acide supposé anhydre : $C_{32}\ H_{62}\ O_3$.

Formule de l'hydrate : $C_{32}\ H_{62}\ O_3 + H_2\ O$ (FRÉMY, STENHOUSE).

Ce corps a été découvert par FRÉMY dans l'huile de palme.

On se le procure en saponifiant par des alcalis caustiques l'huile de palme du commerce, et décomposant le savon produit par de l'acide tartrique ou de l'acide hydrochlorique. Il se sépare ainsi un mélange d'acide palmitique et d'acide oléique qu'on dissout dans l'alcool bouillant. La solution donne, en se refroidissant, des cristaux d'acide palmitique ; on les exprime entre du papier-joseph et on les fait cristalliser dans l'alcool, à plusieurs reprises, jusqu'à ce que leur point de fusion soit constant. On peut également obtenir l'acide palmitique en traitant l'huile de palme par l'acide sulfurique concentré (FREMY).

L'acide palmitique cristallise dans l'alcool en paillettes brillantes, qui ressemblent entièrement à celles de l'acide margarique ; le point auquel elles entrent en fusion est également le même (60°) que celui de ce dernier acide.

L'acide palmitique se dissout dans les carbonates alcalins en donnant une émulsion transparente ; celle-ci, évaporée à siccité et traitée par l'alcool bouillant, donne des palmitates neutres.

La solution de ces sels occasionne dans le nitrate d'argent un précipité blanc, volumineux, de palmitate d'argent. Ce dernier ne noircit pas à la lumière, lorsqu'il est sec ; il renferme, terme moyen, 31,2 oxide d'argent suivant FRÉMY, et 31,45 selon STENHOUSE. Ces résultats conduisent au nombre 3165 pour

le poids atomique de l'acide. L'acide libre a donné, à l'analyse, d'après STENHOUSE : 75,46 — 75,69 carbone et 12,41 — 12,51; suivant FRÉMY, 75,1 carbone et 12,4—12,5 hydrogène. L'acide contenu dans le sel d'argent a donné 78.08 — 78,19 carbone, 12,4 — 12,5 hydrogène. Ces résultats s'accordent entièrement avec les formules suivantes :

$$C_{32}\,H_{64}\,O_4 = C_{32}\,H_{62}\,O_3 + aq. = \text{acide hydraté.}$$
$$C_{32}\,H_{62}\,O_3 = \text{acide anhydre.}$$

FRÉMY a observé que l'acide palmitique chauffé à 300° ne cristallise plus, dans l'alcool, en feuillets, mais sous forme de mamelons qui présentent absolument la même composition.

L'acide palmitique distille sans altération, suivant FRÉMY; ce fait n'est peut-être pas entièrement exact, car l'acide distillé est souillé d'une huile qu'il faut éloigner par l'alcool, pour avoir un produit pur. L'analyse de l'acide distillé a donné à FRÉMY 75,38 carbone et 12,90, c'est-à-dire 1 équivalent d'hydrogène de plus que n'en contient l'acide non distillé.

Le chlore décompose l'acide palmitique à chaud, et donne naissance, suivant la durée de l'action, à des produits dans lesquels un ou plusieurs équivalents d'hydrogène sont remplacés par du chlore; ces nouveaux corps sont plus ou moins fluides, présentent des caractères acides, et donnent avec les alcalis des combinaisons neutres, sans perdre leur chlore.

Palmitine (palmitate d'oxide de glycéryle; margarine de PELOUZE et BOUDET). — Pour obtenir ce corps, on exprime l'huile de palme dans un linge, afin d'en séparer les parties fluides, et l'on traite le résidu six ou sept fois par de l'alcool bouillant; la palmitine reste alors à l'état insoluble. On la dissout ensuite dans l'éther chaud, et l'on filtre la dissolution, de manière à en séparer les impuretés; par le refroidissement de l'éther, il se dépose des cristaux de palmitine que l'on presse entre du papier buvard et que l'on purifie par de nouvelles cristallisations.

La palmitine, à l'état pur, est d'un blanc éclatant et cristallin; elle est fort peu soluble dans l'alcool bouillant, elle se dissout au contraire en toutes proportions dans l'éther bouillant et s'y dépose sous forme de cristaux extrêmement petits. Elle fond à 48°

et se prend par le refroidissement en une masse dure et friable, qui a l'aspect de la cire, et qui ne présente aucune texture cristalline. Par la saponification elle fournit de l'acide palmitique fusible à 60°.

STENHOUSE a trouvé dans la palmitine 76,58—76,78 carbone, 11,99—12,29 hydrogène, composition qui s'accorde avec la formule $C_{35} H_{66} O_4$, d'après laquelle la palmitine contiendrait 76,73 carbone et 11,80 hydrogène. Elle renfermerait donc 1 atome d'acide palmitique anhydre $C_{32}H_{62}O_3$ uni à C_3H_4O. Cette dernière formule exprime la composition de $^1/_2$ atome d'oxide de glycéryle anhydre, moins 3 atomes d'eau :

$$\frac{C_6 H_{14} O_5 - H_6 O_3}{2}$$

La palmitine donne, par la distillation sèche, de l'acroléine sans acide sébacique. L'huile de palme brute fournit, au contraire, une grande quantité d'acide sébacique, ce qui prouve qu'elle renferme de l'acide oléique.

Acide cétylique.

Synonyme : *acide éthalique.*

Symbole : *Cet.* La composition de cet acide découvert par DUMAS et STAS, est identique avec celle de l'acide palmitique.

Voici comment il se forme : la formule empirique de l'hydrate d'oxide de cétyle (voir T. I, 588) étant $C_{32} H_{66} O_2$ et celle de l'hydrate d'acide cétylique $C_{32}H_{64}O_4$, on voit que le premier corps a cédé 2 équivalents d'hydrogène qui ont été remplacés par 2 équivalents d'oxigène. L'oxigène qui est entré en combinaison provient de l'eau de l'hydrate de potasse ; il faut donc, dans cette réaction, que 4 équivalents d'hydrogène deviennent libres, c'est-à-dire 2 appartenant à l'hydrate d'oxide de cétyle et 2 autres provenant de l'eau décomposée (DUMAS et STAS).

Lorsqu'on chauffe, à 210 ou 220°, 1 partie d'hydrate d'oxide de cétyle avec 6 parties d'un mélange composé de parties égales d'hydrate de potasse et de chaux pulvérisée et préalablement calcinée, il se dégage de l'hydrogène pur, et il se produit de l'acide

cétylique qui demeure en combinaison avec l'alcali. Par l'addition de l'eau, le cétylate de potasse se dissout, ainsi qu'une petite quantité d'hydrate d'oxide de cétyle.

On ajoute du sel marin à la dissolution concentrée, en sorte que le cétylate de potasse se sépare à l'état d'un savon qui se solidifie; on le redissout dans l'eau, et l'on répète le traitement par le sel marin jusqu'à ce que le liquide aqueux ne soit plus coloré. Enfin on dissout le savon dans l'eau pure, et l'on précipite la dissolution par un sel de baryte. On décante le liquide du précipité et on épuise ce dernier par de l'alcool bouillant; celui-ci s'empare de l'hydrate d'oxide de cétyle qui y serait encore contenu.

On extrait l'acide cétylique du sel de baryte, en le traitant à chaud par de l'acide hydrochlorique étendu. En dissolvant le produit dans l'éther, on l'obtient parfaitement pur.

L'acide cétylique est solide, sans couleur ni odeur, plus léger que l'eau; après avoir été fondu, il se prend à 55° en aiguilles brillantes partant d'un centre commun. Il est insoluble dans l'eau, fort soluble au contraire dans l'alcool et l'éther. Il distille sans altération.

Cétylates.— Le cétylate de potasse $\overline{C}et$, KO est blanc et nacré; sa solution aqueuse se décompose, à l'état concentré, quand on y ajoute beaucoup d'eau. Il est insoluble dans l'éther (DUMAS et STAS).

Le sel de soude cristallise en paillettes nacrées, d'une assez grande dimension.

ACIDE MARGARIQUE ET ACIDE STÉARIQUE.

Acide margarique.

Symbole de l'acide anhydre : $\overline{M}r$.

Symbole de l'hydrate : $\overline{M}r$, 2 *aq*.

Cet acide a été découvert par CHEVREUL.

Il se produit par la distillation sèche du suif et de l'acide stéarique, et se trouve tout formé dans la graisse d'homme, ainsi que dans les graisses et les huiles végétales.

Pour le préparer on fait bouillir, pendant quelques minutes, de l'acide stéarique avec son poids d'acide nitrique de 32°B. On abandonne le mélange à lui-même, et après avoir exprimé entre

des doubles de papier joseph le produit qui s'est concrété par le refroidissement, on le fait cristalliser dans l'alcool, à plusieurs reprises, jusqu'à ce que son point de fusion demeure constant.

Le précipité que l'on obtient en ajoutant de l'acétate de plomb à une solution de savon d'huile d'olives ou de graisse humaine, laisse, quand on le traite, à froid ou à chaud, par de l'éther, du margarate de plomb à l'état de pureté. Ce sel donne de l'acide margarique lorsqu'on le chauffe avec un acide minéral étendu. Le margarate de chaux, s'il est pur, peut également servir à la préparation de l'acide margarique (voir *Margarates*).

L'acide margarique ressemble beaucoup, par son aspect extérieur, à l'acide stéarique; mais il en diffère essentiellement par sa composition et par son point de fusion qui est à 60°.

Margarates.

Les margarates ont également beaucoup d'analogie avec les stéarates.

Pour préparer le margarate à base de potasse ou de soude, on saponifie la graisse humaine, la graisse d'oie ou l'huile d'olives avec de la potasse ou de la soude, et l'on traite les savons ainsi produits par un acide étendu; il s'en sépare alors un mélange d'acide oléique et d'acide margarique. Dès que ce mélange s'est figé, on le lave et on le chauffe avec huit fois son poids d'eau, en y ajoutant de la potasse ou de la soude, jusqu'à ce que le tout se soit dissout. On mélange enfin la dissolution avec 50 fois son volume d'eau, qui précipite du margarate acide à base de potasse ou de soude; pour le purifier de l'oléate, dont il est souillé, on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool.

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche de l'acide stéarique, de la graisse de mouton ou de bœuf, on obtient un mélange d'acide margarique et de plusieurs autres corps gras non acides. On dissout dans une lessive de potasse diluée la première moitié des produits distillés, on précipite cette dissolution par du chlorure de calcium, et l'on traite enfin le précipité, convenablement lavé et séché à plusieurs reprises, par de l'éther. On continue le traitement par l'éther, jusqu'à ce qu'une goutte de liquide prise

pour essai ne laisse plus aucun résidu après la vaporisation de l'éther. Le précipité consiste alors en margarate de chaux entièrement pur.

Margarate d'oxide d'éthyle. — $\overline{Mr}$, 2 Ae O (VARRENTRAPP).

On l'obtient en saturant par du gaz hydrochlorique une solution alcoolique d'acide margarique; on enlève l'excès d'acide hydrochlorique par des lavages à l'eau. Cet éther se décompose par l'action des alcalis caustiques et des carbonates alcalins, ainsi que par la distillation. Il fond à 22° (VARRENTRAPP).

Margarate de potasse. — *a*) sel acide : $\overline{Mr}$, K O, H_2O (CHEVREUL). Nous avons déjà indiqué la manière dont on l'obtient. Il se présente sous forme de lamelles, qui possédent moins d'éclat que le stéarate de potasse. L'eau froide et l'eau bouillante lui enlèvent une trace de potasse. Si l'on précipite par l'eau sa dissolution alcoolique, on obtient un précipité qui ne renferme que 7,8 pour cent de potasse.

b) sel neutre. — $\overline{Mr}$, 2KO (CHEVREUL). — Ce sel se dépose d'une dissolution alcoolique en paillettes, qui présentent moins d'éclat que le stéarate correspondant. Il se précipite sous forme de grumeaux par le refroidissement d'une solution dans l'eau bouillante de parties égales d'acide margarique et de potasse caustique. 1000 parties de sel sec, exposées à l'air humide, absorbent 55 parties d'eau; 1 partie de sel forme avec 10 parties d'eau un mucilage visqueux, qui se clarifie parfaitement à 70°; par le refroidissement, cette dissolution se décompose en partie en précipitant du sel acide. Par l'addition d'une grande quantité d'eau, le margarate neutre de potasse se décompose comme le stéarate neutre de la même base. Il est soluble dans l'alcool.

Margarate de soude, acide et neutre, margarate de baryte, de strontiane, de chaux. — Leurs propriétés sont les mêmes que celles des stéarates à mêmes bases.

Margarate d'oxide de glycéryle (margarine). — A l'état pur, ce corps n'a pas encore été analysé. On le rencontre dans la graisse humaine et dans l'huile d'olives à l'état de mélange ou de combinaison avec l'oléate d'oxide de glycéryle.

En dissolvant la graisse humaine dans l'alcool bouillant, CHEVREUL obtint, par le refroidissement, des cristaux d'un blanc

mat, qui, purifiés par de nouvelles cristallisations, étaient très fusibles et se concrétaient à 41°, tandis que la température s'élevait à 49°. Cette margarine cristallise en aiguilles déliées, douces au toucher; elle se décompose par la distillation sèche.

100 parties d'alcool dissolvent 21,5 parties de margarine; la solution refroidie dépose des cristaux.

La margarine se dissout également dans l'éther.

CHEVREUL obtint par la saponification de la margarine un mélange d'acide oléique et d'acide margarique, fusible à 57°.

La matière concrète qui se dépose, par le froid, dans l'huile d'olives est, suivant PELOUZE et BOUDET, une combinaison de margarate et d'oléate d'oxide de glycéryle. Lorsqu'on exprime ce dépôt entre des doubles de papier, pour en séparer toutes les parties liquides, et qu'on le dissout ensuite dans l'alcool, on l'obtient à l'état cristallisé. D'après PELOUZE et BOUDET, cette combinaison fond à 20°; suivant DE SAUSSURE, à 22°; sa densité est de 0,968.

Selon DE SAUSSURE, elle renferme, en 100 parties, 82,17 carbone, 11,23 hydrogène et 6,30 oxigène.

Margarate de plomb. — L'acide margarique forme avec l'oxide de plomb un sel acide, un sel neutre et un sel basique. Le premier fond à 75°, le sel neutre entre 106 et 112°, et le sel basique à 120°. Ces trois sels se dissolvent dans l'essence de térébenthine et dans l'huile de pétrole; le sel acide et le sel neutre se dissolvent dans 30 ou 40 parties d'alcool.

Acide stéarique.

Symbole : $\bar{S}t$, 2 *aq*.

L'acide stéarique a été découvert en 1811 par CHEVREUL. On le rencontre particulièrement en combinaison avec l'oxide de glycéryle, dans les graisses animales et végétales, ainsi que dans la bile de plusieurs animaux.

Pour purifier l'acide stéarique du commerce, on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool, jusqu'à ce que son point de fusion soit entre 70 et 75°.

On le prépare aussi en chauffant le stéarate acide de potasse ou le savon de suif avec de l'acide hydrochlorique. On dissout

dans l'alcool bouillant le produit qui surnage, et, par des cristallisations successives, on parvient à le purifier de l'acide oléique ou margarique dont il est souillé.

L'acide que l'on rencontre dans le commerce, et qui sert à la fabrication des bougies stéariques, s'obtient par la décomposition du stéarate de chaux au moyen de l'acide sulfurique étendu et bouillant. On en sépare l'acide oléique, en exprimant avec précaution le produit brut entre des plaques chaudes. Le tourteau qu'on obtient ainsi ne contient que des traces d'acide oléique et d'acide margarique.

On peut également préparer l'acide stéarique en mélangeant du suif avec la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, et faisant fondre la masse dans l'eau chaude, qui dissout le sulfate d'oxide de glycéryle. Par le refroidissement, l'acide stéarique vient alors surnager, mélangé d'une certaine quantité d'acide oléique ; on le purifie comme précédemment.

L'acide stéarique fondu se prend par le refroidissement en aiguilles blanches, brillantes, grasses au toucher, pulvérisables et insolubles dans l'eau. A chaud, l'alcool le dissout en toutes proportions ; les solutions alcooliques le déposent en lamelles ou en aiguilles nacrées.

L'acide fondu a une densité de 0,854 ; à l'état solide, sa densité est de 1,01 ; la densité de l'eau à 15° étant = 1,000 (SAUSSURE). Il fond à 75°, et se solidifie à 70° (CHEVREUL).

Il se dissout dans son poids d'éther d'une densité de 0,727. Il est sans saveur ni odeur. Fondu ou dissout dans l'alcool, il rougit le tournesol : chauffé à l'air, il brûle comme de la cire.

Par la distillation sèche, l'acide stéarique se décompose en acide margarique et en oxide de margaryle. L'acide nitrique le décompose à chaud ; il se forme d'abord de l'acide margarique, et, par une ébullition prolongée jusqu'à dissolution complète de la masse, de l'acide subérique et de l'acide succinique.

Mis en contact avec l'acide sulfurique concentré à une douce chaleur, l'acide stéarique s'y dissout sans coloration ; par l'addition de l'eau, il en est reprécipité sous forme de flocons blancs. Lorsqu'on chauffe la solution sulfurique, il se sépare à la surface une combinaison, qui se fige à 44° ; la couche inférieure du li-

quide dépose à la température ordinaire des aiguilles d'acide stéarique groupées autour d'un centre commun.

Stéarates.

L'acide stéarique, étant un acide bibasique, forme deux séries de sels ; dans les uns, les 2 équivalents d'eau d'hydrate de l'acide sont remplacés par leurs équivalents d'oxide métallique :

$$\bar{St}, 2\,MO = \text{stéarates neutres.}$$

Dans la seconde série un atome d'eau seulement est remplacé par son équivalent d'oxide métallique :

$$\bar{St} + \left\{ \begin{matrix} M & O \\ H_2 & O \end{matrix} \right. = \text{stéarates acides.}$$

A froid, l'acide stéarique ne décompose les carbonates alcalins qu'à moitié, en formant du bicarbonate et du bistéarate à base d'alcali ; à chaud, l'acide carbonique en est complétemeut expulsé.

Les stéarates neutres à base d'alcali se dissolvent sans altération dans 10 à 20 parties d'eau chaude ; par l'addition d'une grande quantité d'eau à la solution d'un stéarate à base d'alcali, il y a décomposition ; il se sépare alors un sel acide, tandis que le liquide prend une réaction fortement alcaline. Cette décomposition a également lieu, en partie, par le refroidissement d'une solution chaude d'un stéarate alcalin dans une petite quantité d'eau, ce qui fait que toute la masse prend par là une consistance gélatineuse.

La solution alcoolique des stéarates acides rougit la teinture de tournesol ; si l'on y ajoute de l'eau, la coloration rouge disparaît et le liquide bleuit (CHEVREUL).

Tous les stéarates solubles à base d'alcali sont décomposés par les sels des autres oxides métalliques ; il se forme dans ce cas des stéarates insolubles, acides ou neutres, ayant pour bases ces oxides métalliques.

A chaud, les acides minéraux étendus décomposent parfaitement les stéarates alcalins, en séparant de l'acide stéarique pur.

Stéarate d'oxide d'ammonium. — $\bar{St}, 2\,Ad\,H_4\,O$ (CHEVREUL).

— L'acide stéarique absorbe l'ammoniaque gazeuze sans perdre son eau; il se produit alors une combinaison blanche et inodore, qui perd de l'ammoniaque sous l'influence de la chaleur en se transformant en sel acide. Le stéarate neutre à base d'ammoniaque se dissout dans une solution chaude d'ammoniaque; par le refroidissement il se décompose, en déposant des lamelles nacrées de sel acide : $\bar{St}$, Ad H_4 O, H_2 O.

Stéarate d'oxide d'éthyle. — $\left.\begin{matrix}\bar{St}, \text{Ae O} \\ H_2\text{ O}\end{matrix}\right\}$ REDTENBACHER.

$\bar{St}$, 2 Ae O (LASSAIGNE).

En faisant bouillir un mélange de 1 p. d'acide stéarique, 4 p. d'alcool de 90 p. c. et 4 p. d'acide sulfurique concentré, on obtient, au bout de 20 à 25 minutes, une huile incolore, légère, qui se solidifie par le refroidissement. Pour purifier ce corps de l'acide qui y adhère, on le fait fondre dans l'eau à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'il ne réagisse plus acide.

D'après REDTENBACHER, on obtient du stéarate d'éthyle acide en saturant par du gaz hydrochloriquè une solution d'acide stéarique dans l'alcool. A l'état pur cet éther est solide, de l'aspect de la cire blanche, sans odeur ni saveur, et sans réaction sur les couleurs végétales. Il fond entre 30 et 31, et bout à 165°, en se décomposant entièrement. Il ne se dissout pas dans l'eau et n'en est pas décomposé à l'ébullition; il est soluble dans l'alcool et s'y dépose sous forme d'aiguilles blanches soyeuses. Il se dissout également dans l'éther. Les alcalis aqueux le dissolvent par l'ébullition.

Stéarate d'oxide de méthyle. — $\bar{St}$, 2 Me O (LASSAIGNE). Pour le préparer on fait bouillir un mélange de 1 p. d'acide stéarique, 2 p. d'esprit de bois et 2 p. d'acide sulfurique concentré; la combinaison en question se sépare alors à la surface du liquide. C'est une masse cristalline, jaunâtre, demi-transparente, plus légère que l'eau, entrant en fusion à 85°, et insoluble dans l'eau. Les alcalis la décomposent.

Stéarate acide d'oxide de glycéryle (Suif purifié, stéarine). — $\bar{St}$, 2 G*ly* O + 2 *aq* (PELOUZE et J. L.). — Ce corps forme la partie essentielle des diverses espèces de suif. On l'obtient le

plus aisément en faisant fondre au bain-marie du suif de mouton purifié, ajoutant 8 à 10 fois son volume d'éther, et laissant refroidir. Le liquide se prend alors en une bouillie cristalline, qu'on lave avec de l'éther, après l'avoir exprimée.

A l'état sec, le stéarate d'oxide de glycéryle présente des lamelles blanches, nacrées, sans odeur ni saveur, et douces au toucher. Il fond à 60° ou 62° en un liquide incolore, qui donne par le refroidissement une masse solide, pulvérisable, non cristalline. Il est insoluble dans l'eau, se dissout dans 6 à 7 parties d'alcool bouillant. et moins bien dans l'alcool aqueux. Par le refroidissement d'une solution alcoolique, presque tout ce qui est dissout se dépose à l'état de flocons blancs. L'éther bouillant le dissout en grande quantité ; par le refroidissement de la dissolution, le stéarate se précipite presqu'en totalité, un $^{1}/_{225}$ reste dissout.

Distillé dans le vide ou au contact de l'air, il fournit les produits de décomposition de l'oxide de glycéryle et un mélange d'acide margarique et de margarone.

L'acide nitrique exerce sur ce corps à peu près la même action que sur l'acide stéarique et l'oxide de glycéryle séparément.

L'acide sulfurique concentré le colore en produisant du sulfate acide d'oxide de glycéryle et en séparant l'acide stéarique.

Le stéarate acide d'oxide de glycéryle possède des propriétés acides très faibles : il décompose à froid les carbonates alcalins. Une solution de ce sel dans l'éther, à laquelle on a ajouté de l'alcool de manière à la troubler légèrement, se clarifie immédiatement lorsqu'on y verse une solution alcoolique de potasse. Par l'évaporation de ce mélange, on obtient un liquide sirupeux, d'où se séparent bientôt des aiguilles très fines ; les acides en précipitent du stéarate acide d'oxide de glycéryle non altéré.

Lorsqu'on le chauffe avec des alcalis caustiques, jusqu'à ce qu'il en soit dissout, il se décompose en stéarate à base d'alcali et en hydrate d'oxide de glycéryle (*glycérine*, principe doux des huiles). D'après CHEVREUL, 100 p. de stéarate acide d'oxide de glycéryle, dont le point de fusion était à 44°, ont donné 102,6 p. d'acide stéarique d'hydrate et d'oxide de glycéryle ; ce dernier y était pour 8 parties. L'acide stéarique ainsi obtenu fondait à 54°

et contenait par conséquent des acides étrangers. D'après le calcul, en supposant que 3 atomes d'eau prennent part à cette décomposition, c'est-à-dire 2 pour l'acide stéarique et 1 pour l'oxide de glycéryle, il aurait fallu obtenir ensemble 102, 3 parties, dont 7,9 p. d'hydrate d'oxide de glycéryle.

D'après DE SAUSSURE, le stéarate acide d'oxide de glycéryle cristallisé dans l'alcool en retient une certaine quantité, même si on le fait fondre pendant longtemps.

Il dissout de petites quantités de soufre et de phosphore et beaucoup d'acide benzoïque.

Il est soluble dans l'esprit de bois, l'acétone, les huiles grasses et les huiles volatiles.

En combinaison avec l'oléate d'oxide de glycéryle, ce stéarate constitue la partie solide du beurre de cacao (PELOUZE et BOUDET).

Stéarate de potasse. — a.) Sel acide : *St*, KO, H_2 O. (CHEVREUL). Pour l'obtenir, on mélange la solution de 1 p. de stéarate neutre de potasse avec 1000 p. d'eau froide ; le sel qui se précipite est ensuite dissout dans l'alcool bouillant. Il cristallise, par le refroidissement, en lamelles blanches, nacrées, sans odeur ni saveur, et douces au toucher. A 100°, il se ramollit sans entrer en fusion ; il se dissout très peu dans l'alcool froid, facilement au contraire dans l'alcool bouillant. Sa solution alcoolique ne rougit pas le tournesol et n'exerce aucune action sur l'hématine ; si l'on ajoute un peu d'eau à la solution alcoolique, celle-ci manifeste, avec le tournesol, une réaction acide, et, avec la teinture d'hématine, une réaction alcaline.

L'action de l'eau bouillante sur le stéarate acide de potasse est non moins remarquable. 1000 p. d'eau bouillante forment avec 1 p. de ce sel une liqueur trouble et visqueuse, qui à 75° devient transparente et fluide; à 67° elle dépose des flocons transparents, et depuis 59 à 26° elle précipite des lamelles nacrées. Après le refroidissement complet du liquide aqueux, celui-ci présente une réaction alcaline. Voici ce qui se passe : 3 atomes de sel acide = 3 $\bar{St}$, KO, H_2 O se décomposent en 1 atome de stéarate de potasse neutre $\bar{St}$, 2 KO, qui reste en dissolution et en bistéarate de potasse 2 $\bar{St}$, KO, 3 *aq*, qui demeure en suspen-

sion dans le liquide. Par le refroidissement de la solution du sel neutre, il se sépare du stéarate acide de potasse, tandis que la moitié de la base reste en dissolution dans l'eau. Le mélange de stéarate acide et de bistéarate de potasse que l'on obtient par le refroidissement d'une solution de stéarate acide de potasse dans l'eau bouillante contient pour 100 p. d'acide stéarique, 6,18 p. de potasse; il fond au-dessous de 100° et se prend entre 70 et 71° en une masse transparente, de l'aspect de la cire, qui, mise de nouveau en contact avec l'eau bouillante, finit par se décomposer entièrement en bistéarate de potasse 2 $\bar{St}$, KO, 3 *aq*. Ce dernier, à l'état de pureté, renferme, pour 100 p. d'acide, 4,47 p. de potasse (CHEVREUL).

L'éther bouillant enlève au stéarate acide de potasse un tiers d'acide stéarique, en laissant du sel neutre.

La solution alcoolique se décompose par l'addition de l'eau froide absolument de la même manière que la dissolution dans l'eau bouillante, abandonnée au refroidissement.

b) Sel neutre : $\bar{St}$, 2 KO (CHEVREUL). Ce sel se dépose d'une solution de parties égales d'acide stéarique et d'hydrate de potasse dans 10 parties d'eau bouillante sous forme de grumeaux blancs et opaques ; on obtient ceux-ci à l'état de pureté, en les exprimant dans des doubles de papier joseph, et les dissolvant dans 18 p. d'alcool bouillant de 0,821 ; par le refroidissement de cette solution il se forme un dépôt cristallin, qu'on lave avec de l'alcool froid. On obtient ainsi des aiguilles ou des paillettes brillantes, douces au toucher et d'une saveur légèrement alcaline. A l'état sec, ce sel exposé à l'air humide, absorbe 10 p. c. d'eau. Avec 10 p. c. d'eau froide il forme un mucilage trouble, qui devient fluide à 99° et prend par le refroidissement un aspect nacré. Il se dissout dans 25 parties d'eau bouillante, et plus facilement dans l'eau alcalisée.

Lorsqu'à la solution aqueuse, légèrement alcalisée et saturée à la température de l'ébullition, on ajoute du chlorure de potassium, tout le stéarate neutre de potasse se sépare à l'état d'un mucilage opaque, qui se prend bientôt en un savon solide. Si on la sature par du chlorure de sodium, tout l'acide stéarique se sépare sous forme de stéarate neutre de soude (savon de soude).

Une solution saturée de ce sel dans 100 p. d'eau bouillante se décompose en partie par le refroidissement, en cédant à l'eau $^1/_4$ de sa base et précipitant un mélange cristallisé de sel neutre et de sel acide ; par l'emploi d'une plus grande quantité d'eau la décomposition du sel neutre est complète. Si l'on traite ce sel par 1000 p. d'eau bouillante (ou 5000 p. d'eau froide), la moitié de la potasse reste en dissolution, tandis que tout l'acide stéarique se précipite par le refroidissement à l'état de stéarate acide de potasse.

Le stéarate neutre de potasse se dissout peu dans l'alcool froid ; il se dissout au contraire aisément dans l'alcool bouillant; par le refroidissement, la dissolution devient gélatineuse.

L'éther bouillant est sans action sur lui (CHEVREUL).

Stéarate de soude. — *a*). Sel acide : $\bar{St}$, $Na\,O$, H_2O (CHEVREUL). On dissout 1 partie de stéarate neutre de soude dans 2000 parties d'eau bouillante ; on traite les cristaux qui se déposent par le refroidissement, comme nous l'avons indiqué plus haut pour le sel de potasse. Il présente les mêmes propriétés que ce dernier.

b.) Sel neutre. — On opère, comme dans la préparation du stéarate neutre de potasse, en employant 20 parties d'acide stéarique, 13 parties de soude et 300 parties d'eau. Il constitue des lamelles brillantes, sans saveur ni odeur, ou bien il forme un savon dur et transparent qui, à l'air humide, attire 7,5 parties d'eau. Il se dissout fort peu dans l'eau froide; l'eau bouillante le décompose moins aisément que le sel de potasse. Avec 10 parties d'eau bouillante il forme une solution épaisse qui, à 62°, se prend en une masse blanche solide. Il se dissout dans 50 parties d'eau bouillante en donnant un liquide, qui passe aisément au travers du filtre et dépose, quand on y ajoute 2000 parties d'eau, des paillettes nacrées de stéarate acide de soude. Il est soluble dans 20 parties d'alcool bouillant de 0,821 ; la dissolution saturée se prend par le refroidissement en une gelée transparente qui devient bientôt opaque par suite des cristaux qui s'y forment. L'éther bouillant est sans action sur ce sel (CHEVREUL). Ce dernier est également insoluble dans l'eau chargée de sel marin.

Stéarate de baryte : $\bar{S}t$, 2 Ba O.

Stéarate de strontiane : $\bar{S}t$, 2 Sr O.

Stéarate de chaux : $\bar{S}t$, 2 Ca O.

Stéarate de plomb neutre : $\bar{S}t$, 2 Pb O.—Tous ces sels s'obtiennent à l'état de précipités blancs, insolubles, sans saveur, lorsqu'on ajoute du stéarate neutre de soude ou de potasse à des sels solubles de baryte, de strontiane, de chaux ou de plomb.

Stéarate de plomb basique : $\bar{S}t$, 4 Pb O (Chevreul). — Ce sel se produit lorsqu'on fait bouillir de l'acide stéarique avec de l'acétate de plomb basique ou que l'on mélange une dissolution alcoolique d'acide stéarique avec une dissolution bouillante d'acétate de plomb basique. Il fond à 100° et forme, par le refroidissement, un savon transparent d'une consistance emplastique.

Stéarate de plomb acide. — On l'obtient en faisant fondre ensemble 100 parties d'acide stéarique avec 21 parties d'oxide de plomb. La combinaison est blanche, entre en fusion à 100°, et devient transparente par le refroidissement. L'alcool bouillant le transforme en partie en sel neutre, qui reste à l'état insoluble, et en acide libre, qui se dissout.

Le stéarate de plomb neutre et le stéarate de plomb acide se dissolvent, l'un et l'autre, dans l'essence de térébenthine bouillante ; la solution se prend en gelée par le refroidissement.

Observations sur la composition de l'acide margarique et de l'acide stéarique.

D'après les recherches récentes de Varrentrapp, Redtenbacher, Bromeis et Stenhouse, l'acide margarique et l'acide stéarique présentent la composition suivante :

Acide margarique.

68 atomes de carbone	5197,58	—	75,92
136 — d'hydrogène	848,60	—	12,39
8 — d'oxigène	800,00	—	11,69
2 atomes d'acide margarique hydraté	6846,18	—	100,00

Acide stéarique.

68 atomes de carbone	5197,6 — 77,04
136 — d'hydrogène	848,6 — 12,58
7 — d'oxigène	700,0 — 10,38
1 atome d'acide stéarique hydraté	6746,2 — 100,00

L'acide margarique se combine avec les bases en perdant un atome d'eau qui est remplacé par 1 équivalent d'oxide métallique; pareillement l'acide stéarique s'unit à 2 équivalents de base.

L'examen des sels d'argent a conduit à la composition suivante :

Acide margarique anhydre.

68 atomes de carbone	5197,6 — 78,50
132 — d'hydrogène	823,6 — 12,44
6 — d'oxigène	600,0 — 9,06
2 atomes d'acide margarique	6621,2 — 100,00

Acide stéarique anhydre.

68 atomes de carbone	5197,6 — 79,70
132 — d'hydrogène	823,6 — 12,63
5 — d'oxigène	500,0 — 7,67
1 atome d'acide stéarique	6521,2 — 100,00

On remarque que ces deux acides contiennent le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène, et ne diffèrent que par l'oxigène. L'acide margarique est un acide unibasique et se représente par 34 C + 66 H plus 3 atomes d'oxigène; l'acide stéarique est égal à 2 (34 C + 66 H) plus 5 atomes d'oxigène.

Ces rapports conduisent à admettre un radical commun dans ces deux acides, et à les considérer par conséquent comme deux degrés d'oxidation de ce radical. En désignant le carbone et l'hydrogène C_{34} H_{66} par R, radical auquel on peut donner le nom de *margaryle*, on a :

$R + O_3$. Acide margarylique.

$2\,R + O_5$. Acide hypo-margarylique.

On aurait donc, pour ces deux acides, les mêmes rapports que ceux que l'on remarque entre l'acide sulfurique $S\ O_3$ et l'acide hypo-sulfurique $S_2\ O_5$.

La manière dont l'acide stéarique se comporte avec les agents oxidants, tels que l'acide nitrique et l'acide chromique, confirme, on ne peut plus nettement, la connexion que nous venons d'établir. En effet, si l'on fait bouillir, pendant quelques minutes, de l'acide stéarique avec de l'acide nitrique, il se dégage du deutoxide d'azote et l'acide stéarique se convertit alors en acide margarique ; la même transformation a lieu par l'action d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique concentré ; ainsi l'acide stéarique n'a qu'à prendre 1 atome d'oxigène pour devenir de l'acide margarique.

L'action de la chaleur sur l'acide stéarique vient également à l'appui des formules que nous avons établies.

Les analyses de Chevreul donnent pour ces deux acides les rapports suivants :

Acide margarique anhydre.

		Calculé.	Trouvé.
35 at. de carbone	2675,222 —	78,67 —	79,053
65 — d'hydrogène	405,583 —	12,26 —	12,010
3 — d'oxigène	300,000 —	8,07 —	8,937
1 at. d'acide margarique	3380,805 —	100,00 —	100,000

Acide stéarique anhydre.

		Calculé.	Trouvé.
70 at. de carbone	5350,444 —	79,963 —	80,145
134 — d'hydrogène	836,126 —	12,574 —	12,478
5 — d'oxigène	500,000 —	7,630 —	7,377
1 at. d'acide stéarique	6686,000 —	100,000 —	100,000

Pelouze et J. L. ont trouvé dans cinq analyses de la stéarine (stéarate d'oxide de glycéryle) : 75,981 à 76,60 carbone et 12,24 à 12,37 hydrogène. Ces nombres correspondent à une combinaison de 1 atome d'acide hypo-margarylique ($C_{68}\ H_{132}\ O_5$) avec 1 atome d'oxide de glycéryle ($C_6\ H_4\ O$) et 2 atomes d'eau. D'après cette composition, la stéarine devrait contenir 76,43 carbone,

12,30 hydrogène et 12,17 oxigène. Du reste, la matière soumise à l'analyse n'avait pas été parfaitement pure, car l'acide qu'il avait donné par la saponification, fondait déjà entre 64 et 65°.

CHEVREUL a déduit les poids atomiques des acides anhydres, d'une part, en se basant sur la quantité d'eau que les acides libres dégageaient par la fusion avec l'oxide de plomb, et d'autre part, en partant de la composition du sel neutre et du sel acide à base d'alcali. Ainsi, il a trouvé que 0,500 d'acide margarique chauffé avec de l'oxide de plomb perdaient 0,017 gr.; une expérience semblable faite sur l'acide stéarique a donné le même résultat. D'après cela, l'acide margarique et l'acide stéarique auraient le même poids atomique; mais si l'on songe qu'une erreur de $^1/_2$ milligramme d'eau en plus ou en moins élève ou abaisse de $^1/_{34}$ le poids atomique de ces acides, et qu'une pareille erreur peut l'augmenter ou le diminuer du poids d'un atome d'oxigène, il faut convenir que la détermination dont nous parlons, ne mérite pas une confiance absolue *.

Produits de la distillation sèche de l'acide margarique et de l'acide stéarique.

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche de l'acide margarique ou de l'acide stéarique (dans des vases remplis aux deux tiers de ces acides), on obtient d'abord une masse solide, d'un blanc éclatant, et dont le point de fusion est à peine d'un degré plus bas que celui de l'acide employé; cependant la dernière moitié du produit est ordinairement plus molle et accompagnée de gaz inflammables. Le résidu noircit à la fin et prend la consistance du goudron. La quantité de ces produits varie suivant la température et la rapidité de la distillation; plus l'opération est conduite avec lenteur, de manière que la substance reste longtemps sons l'influence du feu, moins les produits ont de consistance.

L'abaissement peu sensible du point de fusion des acides dis-

* Nous ajouterons, à la fin de ce volume, un chapitre spécial où les formules de tous les acides gras se trouveront calculées d'après le nouveau poids atomique du carbone établi par MM. DUMAS et STAS.

tillés pourrait faire croire qu'ils passent en grande partie sans subir d'altération de la part du feu ; cependant CHEVREUL a observé que les produits de la distillation ne se dissolvent plus d'une manière complète dans les lessives alcalines, et qu'ils laissent un résidu qui fond à la température ordinaire et présente une couleur blanche et nacrée.

REDTENBACHER et VARRENTRAPP ont tout récemment étudié les transformations que ces acides éprouvent par la distillation sèche.

L'acide stéarique fournit un produit blanc et solide, qui se fige à 69°. Il est alors décomposé et se trouve transformé en un mélange d'acide margarique fusible à 60° et d'un corps cristallin, non acide et fusible à 77°. Les solutions alcalines dissolvent ce mélange en donnant un liquide trouble. Si l'on précipite celui-ci par une solution de chlorure de calcium, et qu'on traite le précipité, après l'avoir lavé et séché, par de l'éther, à froid, ce dernier laisse du margarate de chaux pur et dissout un mélange composé d'une matière liquide et d'une substance solide. Cette dernière cristallise par l'évaporation de l'éther ; elle fond à 77° et possède tous les caractères, ainsi que la composition, de la margarone décrite par BUSSY. La matière liquide est un hydrogène carboné.

Lorsqu'on distille de l'acide stéarique avec le quart de son poids de chaux vive, on obtient une masse butyreuse, qui se compose en grande partie d'un hydrogène carboné liquide et d'un corps solide et cristallin. Ce dernier se rapproche beaucoup de la margarone par ses propriétés et sa composition ; cependant il en diffère par le point de fusion. On purifie ce produit de l'acide adhérent en le traitant à chaud par une lessive de potasse ; l'hydrogène carboné huileux dont il est souillé, s'enlève par des cristallisations dans l'éther.

Lorsqu'on épuise par l'eau bouillante les produits de la distillation sèche de l'acide margarique et de l'acide stéarique, cette eau n'en dissout pas une quantité sensible, et, notamment, on ne trouve dans le produit distillé aucune trace d'acide sébacique.

Margarone.

Ce corps a été découvert par Bussy. Il se forme par la distillation sèche de l'acide margarique et de l'acide stéarique, seuls ou mélangés avec de la chaux ; on peut également l'obtenir avec la graisse de mouton et de bœuf.

La margarone est blanche, nacrée, très friable, et devient électrique par le frottement ; elle fond et se volatilise sans résidu lorsqu'on la chauffe sur une lame de platine. Chauffée dans une cornue, elle se décompose en laissant du charbon.

Elle se dissout dans 50 parties d'alcool de 36° B. et dans 6 $^1/_2$ parties d'alcool absolu ; elle cristallise par le refroidissement de ces solutions. L'éther en dissout, à chaud, plus de $^1/_3$ de son poids.

La margarone se dissout également dans l'acide acétique concentré, dans l'essence de térébenthine et les huiles grasses ; par la fusion, on peut l'incorporer au camphre, en toutes proportions.

Les alcalis ne l'altèrent point ; l'acide sulfurique concentré la noircit par l'échauffement. L'acide nitrique ne l'attaque que fort peu.

Elle absorbe le chlore en se transformant en une masse visqueuse et incolore.

Lorsqu'on la prépare avec l'acide margarique ou stéarique pur, sans chaux, son point de fusion est à 77° (Redtenbacher, Varrentrapp). Obtenue par la distillation d'un mélange de 4 parties d'acide margarique pur ou d'acide stéarique ordinaire et de 1 partie de chaux, elle fond également à cette température (Bussy). Mais si pour la préparer on prend de l'acide stéarique pur et de la chaux, elle fond à 82°, et ce point ne s'élève pas après plusieurs cristallisations (Redtenbacher) ; celle que Bussy a obtenue par l'acide stéarique fondait à 86°. Ces différences prouvent qu'on obtient des composés variables suivant les circonstances, composés qui toutefois ne sauraient être distingués par leurs propriétés physiques.

La margarone, fusible à 77°, renferme, selon Bussy, Redtenbacher et Varrentrapp :

	BUSSY.		REDTENBACHER.		VARRENTRAPP.
Carbone	83,34	—	83,18	—	82,98
Hydrogène	13,51	—	13,82	—	13,78
Oxigène	3,15	—	3,00	—	3,24
	100,00	—	100,00	—	100,00

Ces nombres peuvent être interprétés par deux formules qui expliquent également bien le mode de formation de la margarone.

D'après la formule $C_{33}\ H_{66}\ O$, la margarone prend naissance en ce que l'acide margarique perd les éléments de 1 at. d'acide carbonique ; elle donne :

33 at. carbone	2522,4	—	83,13
66 at. hydrogène	411,8	—	13,57
1 at. oxigène	100,0	—	3,30
	3034,2	—	100,00

Nous avons dit précédemment que ce corps se produit également par la distillation de l'acide stéarique pur, en même temps que ce dernier se transforme en acide margarique. Par la distillation de l'acide margarique pur, CHEVREUL n'a obtenu qu'un demi-centième d'une matière grasse, insoluble dans la potasse diluée, tandis qu'un acide margarique, fusible à 56,5° et qui contenait de l'acide stéarique, lui a donné, dans les mêmes circonstances, 25 centièmes de margarone impure. L'équation suivante rend très bien compte de cette formation :

4 atomes d'acide stéarique hydraté

$$C_{272}\ H_{544}\ O_{28}$$

donnent :

6 at. d'acide margarique hydraté	C_{204}	H_{408}	O_{24}
1 at. d'eau		H_{2}	O
1 at. de margarone	C_{33}	H_{66}	O
1 at. d'acide carbonique	C		O_{2}
1 at. d'hydrogène carboné	C_{34}	H_{68}	
	C_{272}	H_{544}	O_{28}

D'après cela, 4 atomes d'acide stéarique = 26984 devraient donner 3034 margarone, c'est-à-dire 11 $^1/_4$ pour cent, ainsi que 276 acide carbonique. Suivant les expériences de CHEVREUL, on obtient, par la distillation de 1000 grammes d'acide stéarique, environ 3 grammes d'acide carbonique ; 26984 grammes d'acide stéarique auraient donc donné 81 grammes d'acide carbonique. Or, cette quantité n'est que le tiers de celle que nous venons de calculer. CHEVREUL avait obtenu, comme nous l'avons déjà dit, 25 pour cent de margarone impure, composée d parties égales environ de margarone et d'hydrogène carboné.

Cette expérience semble indiquer que le mode de formation de la margarone n'est pas tel que nous venons de l'exposer ; il serait possible que l'acide carbonique provînt de la décomposition de la margarone, et que l'acide stéarique se décomposât, par la distillation, en deux oxides dérivés du même radical, dont l'un serait l'acide margarique et l'autre le corps $C_{34}\ H_{66}\ O$, c'est-à-dire l'oxide de margaryle.

Si l'on désigne $C_{34}\ H_{66}$ par R, 2 atomes d'acide stéarique hydraté = $R_4\ O_{10} + 4\ aq.$ se décomposeraient en :

$$\begin{array}{l} 3\ R + 9\ O + 3\ aq. = \text{acide margarique.} \\ R O + aq. = \text{oxide de margaryle.} \\ \hline 4\ R + 10\ O + 4\ aq. \end{array}$$

2 atomes d'oxide de margaryle renferment les éléments de 1 atome d'acide carbonique, 1 atome de charbon et ceux d'un carbure d'hydrogène :

$$\left.\begin{array}{l} C_{66}\ H_{132} \\ C \\ C\ \ O_2 \end{array}\right\} = 2\ (C_{34}\ H_{66}\ O).$$

La décomposition de l'acide margarique, par la distillation avec la chaux ou sans cette base, s'explique également bien d'après cette hypothèse.

En effet, 2 atomes d'acide margarique, et 2 atomes de chaux donnent :

Oxide de margaryle	$C_{34}\ H_{66}\ O$
2 at. de carbonate de chaux	$C_2\ \ O_4 + 2\ Ca\ O$
1 at. d'eau	$H_2\ O$
Hydrogène carboné polymérique	$C_{32}\ H_{64}$
2 at. d'acide margarique	$C_{68}\ H_{132}\ O_6$

La composition de l'oxide de margaryle serait la suivante :

34 at. de carbone	2598,8	—	83,55
66 at. d'hydrogène	411,8	—	13,23
1 at. d'oxigène	100,0	—	3,22
	3110,6	—	100,00

Or, REDTENBACHER a trouvé dans la matière fusible à 82°, et obtenue par la distillation de l'acide stéarique pur avec la chaux,

Carbone	83,77
Hydrogène	13,81
Oxigène	2,42

résultat qui s'accorde sensiblement avec la composition que voici :

46 at. de carbone	3511,0	—	84,17
90 at. d'hydrogène	561,6	—	13,44
1 at. d'oxigène	100,0	—	2,39
	4172,0	—	100,00

Cette composition équivaudrait à une combinaison de :

1 at. d'oxide de margaryle	$C_{34}\ H_{66}\ O$, avec
1 at. d'un hydrogène carboné	$C_{12}\ H_{24}$
	$C_{46}\ H_{90}\ O$

BUSSY a obtenu par l'analyse de la matière fusible à 86°, et qu'il appelle *stéarone*, les nombres suivants :

Carbone	84,78
Hydrogène	13,77
Oxigène	1,45

Ces nombres correspondent à :

68 at.	de carbone	5197,6	—	84,92
132 at.	d'hydrogène	823,6	—	13,45
1 at.	d'oxigène	100,0	—	1,63
		6121,2	—	100,00

Cette combinaison peut également être représentée par $2 R + O$ (R étant C_{34} H_{66}).

Le corps huileux qui, dans les expériences de Redtenbacher, est resté dans l'éther après la cristallisation de la margarone, a donné à l'analyse 85,15 carbone, et 14,08 à 14,18 hydrogène (perte 0,77).

Le rapport des équivalents de carbone et d'hydrogène y est sensiblement comme 1 : 1. La perte provient nécessairement de la présence dans la matière d'une petite quantité de margarone.

ACIDES PRODUITS PAR L'ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR L'ACIDE MARGARIQUE ET L'ACIDE STÉARIQUE.

Lorsqu'on chauffe de l'acide stéarique avec son volume d'acide nitrique de 32° B., il se produit des composés qui diffèrent suivant la durée de l'action. Au commencement, dès que le mélange se met à bouillir, on remarque un dégagement abondant de deutoxide d'azote et d'acide hyponitrique. Si on laisse ensuite refroidir la masse, l'acide stéarique s'en sépare sans paraître avoir été altéré ; l'acide nitrique ne renferme aucune substance étrangère en quantité déterminable, et l'acide gras surnageant est solide et cristallin. Toutefois, le point de fusion de ce dernier acide se trouve alors bien moins élevé que celui de l'acide stéarique. Lorsqu'on fait fondre ce nouvel acide dans l'eau, à plusieurs reprises, qu'on l'exprime convenablement entre du papier buvard, et qu'on le fait cristalliser ensuite dans l'alcool, il présente tous les caractères de l'acide margarique. Il entre en fusion à 60° et sa composition, ainsi que celle de son sel d'argent, est absolument identique avec celle de ce dernier acide.

Par l'action prolongée de l'acide nitrique sur l'acide stéarique ou sur l'acide margarique, la matière grasse se dissout peu à peu

d'une manière complète, surtout si l'on renouvelle de temps à autre l'acide nitrique. La dissolution renferme alors de *l'acide subérique*, de *l'acide succinique* et un corps oléagineux soluble dans l'acide nitrique.

Acide subérique.

Formule de l'acide anhydre : $C_8\ H_{12}\ O_3$. Symb. : *Su*.
Formule de l'acide cristallisé : $C_8\ H_{12}\ O_3 + aq$. Symb. : *Su* + *aq*. (BUSSY, BOUSSINGAULT, LAURENT, BROMEIS).

Cet acide a été obtenu pour la première fois par BRUGNATELLI au moyen du liége et de l'acide nitrique. LAURENT l'a découvert dans les produits de l'action de l'acide nitrique sur l'acide oléique et sur l'huile d'olive, et BROMEIS dans ceux de l'acide nitrique sur l'acide stéarique et l'acide margarique.

Pour le préparer, on évapore jusqu'à moitié la dissolution nitrique de l'acide stéarique ou margarique, et l'on abandonne le liquide au repos ; au bout de 24 heures, il se prend en une masse semi-solide, que l'on jette sur un entonnoir pour la laver à l'eau froide. Elle donne de l'acide subérique pur si on l'exprime et qu'on la fasse cristalliser à plusieurs reprises.

On peut également obtenir l'acide subérique, par le même procédé, au moyen du liége et de l'épiderme de plusieurs arbres, tels que le bouleau, le cerisier, le prunier, etc.; toutefois, le produit ainsi préparé est jaunâtre et moins pur. Il faut alors le purifier à l'aide du charbon, ou, mieux encore, en le soumettant à la distillation.

Une solution aqueuse d'acide subérique, saturée à chaud, se prend en une bouillie composée de petits cristaux grenus qui se dessèchent en une poudre poreuse d'un blanc éclatant.

Une solution de ce même acide dans l'acide nitrique étendu le dépose à l'état de grains durs et réguliers.

Lorsqu'on chauffe l'acide subérique, encore humide et cristallin, il fond entre 50 et 54° (CHEVREUL, BROMEIS), mais le point de fusion s'élève à mesure que l'eau se dégage. Quand il a été séché à l'air ou dans le vide, l'acide subérique fond entre 118 et 120°. A une température plus élevée, il distille sans altération et passe à l'état de gouttelettes qui se concrètent en aiguilles allongées.

L'acide subérique est peu soluble dans l'eau froide ; il se dissout dans 1,87 parties d'eau bouillante et dans 0,87 d'alcool bouillant ; de même, il se dissout dans 10 parties d'éther froid et dans 6 parties d'éther bouillant. Il est également soluble dans les huiles grasses et les huiles volatiles.

Subérates.

L'eau d'hydrate de l'acide subérique est remplacée dans les subérates par 1 équivalent d'oxide métallique.

Subérate d'oxide d'éthyle. — Su, Ae O (LAURENT, BROMEIS). On l'obtient, d'une manière très simple, en saturant par du gaz hydrochlorique une solution d'acide subérique dans l'alcool chaud ; l'éther se sépare alors peu à peu à la surface du mélange. On le traite par l'eau bouillante pour enlever l'acide et l'éther hydrochloriques, et on le dessèche enfin sur du chlorure de calcium (BROMEIS).

Cette combinaison peut également s'obtenir à l'aide d'un mélange d'acide subérique, d'acide sulfurique et d'alcool (LAURENT).

L'éther subérique est incolore, très fluide, oléagineux, et possède une densité de 1,003 ; son odeur est faible, sa saveur est rance et désagréable. Il se mêle en toutes proportions avec l'éther et l'alcool ; il bout à 260° et distille sans altération.

Il est décomposé par l'acide nitrique, l'acide sulfurique et la potasse caustique dissoute dans l'alcool ; l'acide subérique est alors mis en liberté sans s'altérer lui-même.

Le chlore décompose l'éther subérique ; le nouveau produit renferme 1 équivalent de chlore à la place de 1 équivalent d'hydrogène (LAURENT).

Subérate d'oxide de méthyle.— Su, Me O (LAURENT). La préparation et les propriétés de ce corps sont les mêmes que celles de l'éther subérique.

Les sels que l'acide subérique forme avec les bases alcalines sont solubles dans l'eau.

Subérate d'ammoniaque. — La solution de ce sel n'occasionne aucun précipité dans les dissolutions de chlorure de baryum, de chlorure de strontium et de chlorure de calcium ; une

addition d'alcool produit dans ces mélanges un précipité de subérate de baryte, de strontiane ou de chaux, précipité qui est diaphane à l'état récent (LAURENT, BROMEIS).

Les acides minéraux précipitent l'acide subérique de ces sels, lorsque les solutions salines sont concentrées.

Subérate d'argent. — *Su*, *Ag* O. Poudre blanche et insoluble.

Subérate de plomb. — L'oxide de plomb forme, avec l'acide subérique, un sel neutre et un sel basique $\bar{Su}$, 3 *Pb* O (BROMEIS).

Décomposition des subérates par la distillation sèche. — Lorsqu'on soumet à la distillation sèche du subérate de chaux avec un excès de chaux, on obtient, entre autres produits, plusieurs corps huileux qui, chauffés à 186°, donnent un liquide qui ne distille qu'à cette température. Ce liquide est incolore à l'état pur et conservé encore son état à — 12° C ; il possède une forte odeur aromatique. Il attire l'oxigène de l'air et se concrète alors en un corps cristallin qui est de l'acide subérique. L'acide nitrique lui fait subir la même transformation.

BOUSSINGAULT, qui a découvert ce corps, exprime sa composition par $C_8\ H_{14}\ O$, formule qui vient d'être confirmée par TILLEY et qui s'accorde exactement avec la densité de sa vapeur ; l'acide subérique cristallisé renferme les mêmes éléments, plus 3 atomes d'oxigène. On ne sait pas encore, d'une manière certaine, s'il faut considérer ce nouveau corps comme l'oxide ou comme l'hydrure d'un nouveau radical. BOUSSINGAULT le compare à l'hydrure de benzoïle ; mais il est à remarquer que la formule qui correspondrait à une composition pareille, exige 10,945 pour cent d'hydrogène, tandis que l'analyse n'en a donné que 10,8 pour cent. Il serait fort possible que le nouveau corps eût une composition analogue à celle de l'oxide d'acétyle anhydre.

Acide succinique.

Formule de l'acide anhydre : $C_4\ H_4\ O_3$. Symb. : $\bar{S}$.

Formule de l'acide sublimé : 2 $C_4\ H_4\ O_3 + H_2\ O$. Symb. : 2 $\bar{S}$ + *aq*.

Formule de l'hydrate : $C_4\ H_4\ O_3 + H_2\ O$. Symb. : $\bar{S}$ + *aq*.

Cet acide, déjà connu au XVIe siècle, se trouve tout formé dans le succin ou ambre jaune. Il se produit également par l'action de l'acide nitrique sur l'acide stéarique ou margarique.

En traitant une essence de cumin, vieille et bien acide, par de l'oxide de plomb et décomposant le sel produit, CHEVALIER a obtenu un acide volatil, fort soluble dans l'eau, et qu'il considère comme de l'acide succinique (*Journal de chimie médicale*, janvier 1828).

L'acide succinique se rencontre également, suivant UNVERDORBEN, LECANU et SERBAT, dans la résine de quelques conifères.

Pour l'extraire de l'ambre jaune, on soumet celui-ci à la distillation, et après en avoir séparé, à l'aide d'un filtre mouillé, les huiles empyreumatiques, on évapore à cristallisation le liquide aqueux. On purifie le produit par de nouvelles cristallisations.

On peut également faire usage du charbon ou du chlore gazeux pour décolorer la solution de l'acide succinique, ou bien encore on peut préparer un sel de plomb et décomposer celui-ci par l'hydrogène sulfuré ; le sulfure de plomb qui se produit alors, agit comme décolorant.

L'eau-mère que l'on obtient dans la préparation de l'acide subérique au moyen d'un mélange d'acide stéarique ou margarique et d'acide nitrique, renferme de l'acide succinique souillé d'acide subérique. On y réunit les eaux de lavage de l'acide subérique et on évapore le tout à cristallisation ; on déssèche le produit et on le traite par de l'éther, à froid ; ce liquide dissout aisément l'acide subérique, tandis qu'il laisse en grande partie l'acide succinique. Par la sublimation ce dernier s'obtient alors parfaitement pur.

L'acide succinique cristallise en tablettes ou en prismes à trois pans ou rectangulaires et terminés par des faces octaédriques. Les cristaux sont incolores, sans odeur, et ont une densité de 1,50 ; ils possèdent une saveur quelque peu âcre et se volatilisent sans altération.

Lorsqu'on le sublime à une douce chaleur, il cristallise en aiguilles d'un blanc de neige, et contenant 2 équivalents d'acide anhydre pour 1 équivalent d'eau. On l'obtient anhydre en le dis-

tillant à plusieurs reprises et tant qu'il se condense des gouttelettes dans le récipient de la cornue. L'acide anhydre reprend de l'eau quand on le met en contact avec ce liquide.

L'acide succinique hydraté se dissout dans 2 parties d'eau bouillante et dans 5 parties d'eau froide; il se dissout également dans l'éther et l'alcool. Il fond à 180° et se sublime à 140° en perdant la moitié de son eau; il bout à 235° (F. DARCET).

L'acide sublimé fond à 160° et bout à 242°; enfin l'acide anhydre fond à 145° et bout à 250° (F. DARCET). Ce dernier se dissout plus facilement que l'hydrate dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide succinique hydraté n'éprouve aucune altération sensible de la part du chlore et de l'acide nitrique. Quand on le chauffe avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse, on obtient de l'acide carbonique et un liquide contenant probablement de l'acide acétique.

Traité par de la potasse en fusion, il donne de l'acide oxalique.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur l'hydrate d'acide succinique, il se produit de l'acide sulfurique hydraté et un nouvel acide dont le sel de plomb a pour composition :

$$C_8\,H_4\,S_2\,O_{10} + 4\,Pb\,O,$$

et le sel de baryte :

$$C_8\,H_4\,S_2\,O_{10} + \left\{\begin{array}{l} 3\ Ba\,O \\ \ \ H_2\,O \end{array}\right.$$

L'acide qui est contenu dans ces sels, s'est formé de telle manière que, par la combinaison de 2 atomes d'acide sulfurique et de 1 atome d'acide succinique $C_8\,H_6\,O_3$, 1 atome d'eau est devenu éliminable par de l'oxide de plomb.

Succinates.

La constitution des succinates n'est pas encore parfaitement éclaircie; on les considère ordinairement comme étant formés par la substitution d'un équivalent d'oxide métallique à l'équivalent d'eau d'hydrate de l'acide :

$$S + MO.$$

Cependant les recherches récentes de FEHLING semblent prouver que l'acide succinique est un acide tribasique composé d'après la formule :

$$C_8\ H_6\ O_5 + 3\ H_2\ O.$$

En effet, l'analyse d'un succinate de plomb basique séché à 220° l'a conduit à la composition :

$$C_8\ H_6\ O_5 + 3\ Pb\ O\ ,$$

d'après laquelle, l'acide réputé anhydre jusqu'à présent, contiendrait encore 1 atome d'eau que l'oxide de plomb peut déplacer.

Suivant FEHLING, les succinates se représentent de la manière suivante :

$C_8\ H_6\ O_5 + Ad\ H_4\ O$ — Succinamide cristallisée, analogue au métaphosphate d'ammoniaque. (Voir plus bas.)

$C_8\ H_6\ O_5 + 3\ Pb\ O$. Sel de plomb basique.

$C_8\ H_6\ O_5 + \left\{ \begin{matrix} 2\ Pb\ O \\ H_2\ O \end{matrix} \right.$ Sel de plomb ordinaire.

$C_8\ H_6\ O_5 + \left\{ \begin{matrix} 2\ Ad\ H_4\ O \\ H_2\ O \end{matrix} \right.$ Sel d'ammoniaque.

$C_8\ H_6\ O_5 + \left\{ \begin{matrix} 2\ Ag\ O \\ H_2\ O \end{matrix} \right.$ Sel d'argent.

Par la distillation sèche tous les succinates métalliques se décomposent.

Succinate d'ammoniaque. — On l'obtient à l'état de pureté en neutralisant l'acide succinique par de l'ammoniaque caustique ou carbonatée. La solution, neutre d'abord, s'acidifie par l'évaporation et fournit des cristaux inaltérables à l'air et qui se subliment sans décomposition.

Le sel neutre sert dans l'analyse chimique pour séparer l'oxide de fer d'avec l'oxide de manganèse et d'autres oxides métalliques; pour effectuer cette séparation d'une manière rigoureuse, il faut nécessairement que le réactif et la solution métallique

soient bien exempts d'acide libre, car sans cela le succinate de fer produit se dissout par les lavages. Le nitrate de soude empêche la précipitation du succinate de fer.

Succinate d'oxide d'éthyle. — $\bar{S}$, Ae O (F. DARCET). — Lorsqu'on sature par du gaz hydrochlorique une solution d'acide succinique dans l'alcool, il se sépare à la surface du liquide, par l'addition de l'eau, un liquide huileux qui constitue l'éther succinique. Ce corps est très fluide et possède une densité de 1,036; celle de sa vapeur est égale à 6,06. Il possède une saveur âcre et brûlante et bout à 214°; son odeur est légèrement aromatique (F. DARCET).

Le chlore et l'ammoniaque liquide décomposent cet éther; d'après F. DARCET, il se produit, avec ce dernier agent, une matière blanche et cristalline, semblable à l'oxaméthane (voir *Succinamide*).

Les succinates à base d'alcali fixe sont fort solubles et cristallisent facilement. Ceux à base de terre alcaline sont moins solubles.

Succinate de plomb. — L'acide succinique forme avec l'oxide de plomb un sel neutre $\bar{S}$, *Pb* O, et un sel basique, insolubles l'un et l'autre dans des liquides neutres.

Succinate d'argent. — $\bar{S}$, A*g* O. — Poudre blanche et cristalline, insoluble dans l'eau.

Le succinate d'ammoniaque précipite les sels de zinc. Ceux de manganèse, de cuivre, de cobalt et de nickel ne sont point précipités par les succinates alcalins.

L'acide succinique anhydre de F. DARCET, neutralisé par de l'ammoniaque, ne précipite pas les sels de plomb.

Succinone. — Lorsqu'on soumet à la distillation sèche du succinate de chaux ou un mélange d'acide succinique et de chaux, on obtient un liquide brunâtre qui se décolore par de nouvelles distillations, en perdant en même temps son odeur empyreumatique. On n'en retire qu'environ 0,002 du poids du succinate employé. D'après une analyse de F. DARCET, ce liquide renferme 79,31 — 80,41 carbone, 8,27 — 9,53 hydrogène, 12,42 — 10,06 oxigène; ces nombres s'accordent trop peu pour permettre d'en tirer aucune formule.

Amides de l'acide succinique.

Succinamide. — Lorsqu'on mélange de l'éther succinique dans un vase fermant convenablement, avec deux fois son volume d'ammoniaque aqueuse et concentrée, et qu'on abandonne la masse à elle-même pendant quelque temps, il se produit une infinité de cristaux grenus, parfaitement blancs. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau froide ; ils se dissolvent mieux dans l'eau bouillante, et sont ordinairement blancs, durs et transparents. Leur solution est sans action sur les sels métalliques.

Les alcalis caustiques en dégagent de l'ammoniaque.

Chauffée seule, la succinamide entre en fusion en dégageant de l'ammoniaque, ainsi qu'un corps cristallin ; il reste un résidu charbonneux.

L'analyse de la succinamide a donné 41 pour cent de charbon, 24 azote, 7,84 hydrogène et 37,16 oxigène, nombres qui s'accordent très bien avec la formule :

$$C_4\, H_4\, O_2 + N_2\, H_4$$

qui représente la composition du succinate d'ammoniaque, moins 2 atomes d'eau.

Il faudrait, d'après cela, considérer la formule $C_4\, H_4\, O_2$, comme le radical de l'acide succinique. Toutefois, puisqu'il existe encore une autre combinaison de ce genre et d'une composition différente, on ignore à quelle expression il faut définitivement s'arrêter.

Bisuccinamide.—Si l'on chauffe de l'acide succinique anhydre dans le gaz ammoniac, cet acide entre en fusion en même temps que la température s'élève ; il se dégage de l'eau, et le produit final constitue des rhomboèdres parfaitement blancs et sublimables, auxquels F. Darcet a donné le nom de succinamide, et que nous appellerons *bisuccinamide*, pour le distinguer du corps précédent.

L'analyse de la bisuccinamide a conduit à la formule :

$$C_8\, H_6\, O_4 + N_2\, H_4,$$

formule qui fait voir que l'acide supposé anhydre a perdu, pour

donner naissance à ce corps, 1 atome d'eau, ainsi que 1 atome d'oxigène qui s'est emparé de 1 équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque.

La bisuccinamide est peu soluble dans l'éther; elle se dissout mieux dans l'alcool et se dépose de ses solutions en cristaux réguliers.

Quand on la chauffe avec une lessive de potasse, elle dégage de l'ammoniaque; cependant la réaction se fait difficilement.

Lorsqu'on dissout la bisuccinamide dans l'eau, et qu'on abandonne la solution à l'air, on obtient de fort beaux rhomboèdres incolores et transparents, qui diffèrent de la bisuccinamide en ce qu'ils renferment 2 atomes d'eau de plus :

$$C_8 H_{14} N_2 O_6 = C_8 H_6 O_5 + N_2 H_8 O.$$

La solution de ce composé est sans action sur les sels métalliques; les sels de plomb ne sont pas même précipités par elle.

Succin ou ambre jaune.

L'origine de ce corps remarquable, déjà connu des anciens, est fort incertaine; on croit généralement qu'il provient d'une espèce de baume qui était primitivement liquide. Cependant la formation artificielle de l'acide succinique au moyen des acides gras permet de supposer que le succin résulte de la combustion lente d'une espèce de cire ou de corps gras.

On le rencontre particulièrement sur les côtes de la Prusse orientale, soit dans les terrains d'alluvion, soit dans la Baltique même. On l'exploite dans des mines particulières qui sont établies le long des côtes, et bien souvent on le retire directement de la mer à l'aide de filets. En automne, les tempêtes le jettent sur la terre, et on le trouve alors souvent au milieu des nombreux fucus qui garnissent les dunes sablonneuses des bords de la Baltique.

La plus grande partie du succin que l'on gagne aujourd'hui dans les mines, est enfoncée dans des bancs de bois fossile, recouverts d'un terrain argileux; il y est ordinairement accompagné

de pyrite de fer et de schiste alumineux. L'argile elle-même ne renferme pas de succin.

Au dire de quelques auteurs, le succin serait le produit résineux d'une certaine espèce de conifères qui n'existe plus, et dont on ne rencontre plus que les graines et les cônes.

Le succin renferme également les vestiges de plusieurs variétés d'araignée (*Archœa paradoxa*), dont la race paraît être éteinte; du moins on n'en a rencontré jusqu'à présent qu'une seule encore vivante (*Lepisma sacharinum*), et cela en Amérique. Au Brésil et dans la Nouvelle-Hollande, on trouve quelques variétés d'insectes qui ressemblent en partie à celles dont le succin contient les empreintes.

Enfin le succin se rencontre aussi aux environs de Londres dans des bancs de gravier; BECQUEREL l'a trouvé dans un terrain argileux près de Paris. On l'a également observé dans la houille, dans le schiste argileux, dans le bitume de plusieurs localités; on le trouve ainsi, plus ou moins fréquemment, en Suède, en Pologne, en Italie, en France, en Espagne, en Sibérie et dans l'Amérique septentrionale.

Le succin est dur et présente une cassure conchoïde et lisse; il est tantôt incolore et transparent, tantôt jaune, brunâtre et opaque. Son poids spécifique varie de 1,065 à 1,070. Il est sans saveur ni odeur; mais lorsqu'on le fait fondre il répand une odeur aromatique assez agréable.

Il devient électrique par le frottement; cette propriété était déjà connue des Grecs; ils lui avaient donné le nom de ἤλεκτρον, par rapport à sa couleur jaune.

Il se liquéfie complètement entre 280 et 290°, mais alors il s'altère considérablement.

L'eau ne le dissout pas; l'alcool en extrait une résine jaunâtre ainsi qu'un peu d'acide succinique.

L'acide nitrique le transforme d'abord en une résine jaune qui finit par s'y dissoudre. Les huiles grasses et les huiles essentielles ne dissolvent que fort peu de succin dans les circonstances ordinaires.

L'huile de lin le ramollit par l'ébullition et le rend flexible; le succin opaque devient souvent diaphane par ce traitement.

Suivant Berzélius, le succin renferme une huile volatile, de l'acide succinique et deux résines solubles dans l'alcool et l'éther ; ces principes n'y sont qu'accidentels et la portion essentielle se compose d'une substance bitumineuse particulière, insoluble dans tous les véhicules.

Les solvants de tout genre extraient du succin environ 10 à 12 pour cent de son poids de matières solubles ; le résidu (*bitume de succin*), fondu à l'air, répand l'odeur de la graisse brûlée ; dans des vases clos, ce même résidu fond en une masse brun-foncé, transparente comme la colophane, très friable et devenant fort électrique par le frottement. On remarque dans cette opération qu'il se volatilise une huile jaune qui présente d'abord l'odeur de la cire, et plus tard celle du succin fondu.

Après avoir été fondu, le bitume de succin ne se dissout que fort peu dans l'alcool ; il est plus soluble dans l'éther, l'essence de térébenthine, et dans les huiles grasses. Lorsqu'il n'a pas été fondu complètement, ces dernières laissent, en agissant sur lui, une matière molle et élastique.

Le succin, réduit en poudre, se dissout, suivant Unverdorben, dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur brune ; l'eau précipite la dissolution ; le nouveau précipité renferme de l'acide sulfurique en combinaison chimique.

Huenefeldt a observé que l'acide hydrochlorique extrait du succin, outre l'acide succinique, un autre acide ressemblant beaucoup à l'acide mellitique. (Schweigger's *Jahrb. f. Chem. und Phys.* IX.)

Lorsqu'on fait fondre le bitume de succin avec de la potasse, il se volatilise une huile empyreumatique, et l'on obtient une masse solide qui se dissout dans l'eau avec une couleur brune. La dissolution alcaline ne contient de l'acide succinique que si le bitume n'a pas été traité d'abord d'une manière convenable, par de l'éther et de l'alcool ; les acides y occasionnent un précipité mucilagineux qui dégage de l'eau par la fusion et se prend en une résine jaune-foncé, dure et diaphane ; cette résine se dissout fort peu dans l'alcool, mieux dans l'éther, et entièrement dans les huiles volatiles.

Lorsqu'on chauffe du succin, à un feu modéré, dans une

cornue, il passe d'abord de l'acide succinique ainsi qu'une huile volatile.

Après que tout l'acide s'est rendu dans le récipient, on voit passer un corps jaune, de l'aspect de la cire ; ce corps se présente à l'état pur sous la forme de lamelles micacées, insolubles dans l'eau et l'alcool, et peu solubles dans l'éther. Il fond entre 80 et 100°, et laisse un résidu de charbon quand on le chauffe trop fortement.

L'huile volatile que l'on obtient par la distillation du succin est brune, mais elle devient presque incolore par la rectification ; elle est d'une odeur pénétrante et d'une saveur âcre et empyreumatique, très forte. Elle contient probablement beaucoup de créosote.

Cette huile entre dans la composition de *l'eau de Luce*, qu'on emploie quelquefois en médecine contre les syncopes et contre la piqûre des animaux venimeux.

L'acide nitrique altère l'huile de succin en donnant une résine jaune qui a l'odeur du musc, et qui a pris le nom de *musc artificiel*.

ACIDE OLÉIQUE ET ACIDES CONGÉNÈRES.

Acide oléique.

Symbole : $\overline{O}l$.

Cet acide constitue la partie essentielle des huiles grasses non siccatives ; il se rencontre en quantité moins considérable dans les suifs, les graisses solides, la bile humaine (L. Gmelin) et le vieux fromage. Les huiles grasses qui se résinifient à l'air renferment, suivant Pelouze et Boudet, un acide qui diffère de l'acide oléique par ses propriétés.

L'huile grasse des amandes est très avantageuse pour la préparation de l'acide oléique.

Voici les détails de cette opération : on mélange l'acide qu'on retire du savon de l'huile d'amandes avec la moitié de son poids d'oxide de plomb pulvérisé ; après avoir fait digérer le tout au bain-marie pendant quelques heures, on y ajoute deux fois son volume d'éther, et on l'abandonne pen-

dant 24 heures au repos. Il se produit ainsi du margarate de plomb qui est insoluble, et un oléate acide à même base, qui est soluble dans l'éther. On décompose ensuite la solution éthérée par de l'acide hydrochlorique étendu qui met en liberté l'acide oléique. Ce dernier vient se rendre, avec l'éther, à la surface du mélange, à l'état d'une couche huileuse et limpide. On en chasse l'éther par l'évaporation, et l'on saponifie l'acide oléique avec un alcali. On purifie le savon en le dissolvant dans l'eau et en l'en séparant, à plusieurs reprises, au moyen de sel marin. Enfin, lorsqu'il est incolore, on le décompose par de l'acide tartrique ; on lave à l'eau bouillante l'acide oléique ainsi mis en liberté, et on le dessèche en dernier lieu au bain-marie.

Le même procédé s'emploie lorsqu'il s'agit de préparer de l'acide oléique pur au moyen du produit brut qui provient de la fabrication des bougies stéariques ; on peut également en faire usage pour purifier l'acide oléique qui reste en dissolution quand on fait cristalliser dans l'alcool l'acide brut obtenu par la saponification de l'huile d'olive ou de la graisse humaine.

L'acide oléique se présente sous la forme d'une huile incolore ou légèrement jaunâtre, rougissant fortement le tournesol, et possédant une saveur âcre. Il n'a qu'une très faible odeur ; il est plus léger que l'eau et se prend, à quelques degrés au-dessus de 0°, en une masse composée d'aiguilles.

Il est insoluble dans l'eau et se mêle, en toutes proportions, avec l'alcool de 0,822, avec l'acide stéarique et l'acide margarique, avec les huiles grasses et les huiles essentielles.

L'acide sulfurique colore l'acide oléique déjà à la température ordinaire ; cette coloration augmente par l'échauffement.

L'acide nitrique donne, avec l'acide oléique, de l'*acide subérique*, ainsi que plusieurs autres produits de décomposition, parmi lesquels toutefois on ne remarque pas l'acide oxalique.

Sous l'influence du protonitrate de mercure ou de l'acide hyponitrique, l'acide oléique se transforme en *acide élaïdique* (BOUDET). Voir plus bas cet acide.

Oléates.

L'acide oléique décompose les carbonates alcalins et, en partie,

beaucoup d'autres sels, avec les bases desquels il forme des combinaisons insolubles. Les oléates sont d'une consistance molle; par l'action de la chaleur, ils fondent difficilement en une huile liquide. Ils présentent l'aspect du savon et se dissolvent mieux dans l'alcool que dans l'eau.

Oléate d'oxide d'ammonium. — $\overline{Ol}$, 2 A*d* H_4 O. L'acide oléique, mis en contact avec l'ammoniaque aqueuse, produit une masse gélatineuse, soluble dans l'eau froide. (CHEVREUL.)

Oléate d'oxide d'éthyle. — $\overline{Ol}$, 2 A*e* O. Pour obtenir cet éther, on maintient pendant plusieurs heures, à une température voisine de l'ébullition, un mélange de 2 parties d'acide oléique, 1 partie d'acide sulfurique concentré et 4 parties d'alcool; ensuite, on traite le résidu dans la cornue par de l'eau bouillante, et, pour enlever l'acide sulfurique libre, par une lessive de potasse diluée; on sèche le produit en le laissant en digestion avec du chlorure de calcium C'est un liquide oléagineux, incolore et sans odeur; sa densité est de 0,871 à 18°. Il bout à une température élevée et distille sans altération. Les alcalis aqueux ne l'attaquent pas; une dissolution alcoolique de potasse le convertit, au contraire, rapidement en alcool et oléate de potasse.

En contact avec du nitrate de protoxide de mercure, il se transforme en élaïdate d'oxide d'éthyle. (LAURENT.)

Oléate d'oxide de méthyle. — C'est un liquide qui présente les mêmes caractères que le corps précédent. Sa densité est de 0,879 à 18°. (LAURENT.)

Oléate d'oxide de glycéryle (oléine). — On n'en connaît pas la composition exacte.

Il forme la partie essentielle des huiles grasses et de la plupart des graisses solides qui se rencontrent dans la nature.

Les huiles grasses sont des mélanges de stéarate ou de margarate d'oxide de glycéryle et d'oléate de glycéryle; lorsqu'on les soumet à l'action d'un grand froid, les deux premières combinaisons se déposent à l'état solide; si l'on exprime ceux-ci, l'oléate d'oxide de glycéryle s'en sépare à l'état liquide, cependant jamais pur.

Pour l'extraire des graisses solides ou des suifs, on traite ceux-ci par de l'alcool bouillant; par le refroidissement, celui-ci aban-

donne la plus grande partie des parties cristallisables, en retenant en dissolution l'oléate d'oxide de glycéryle. Si l'on en éloigne alors l'alcool, en distillant le liquide, et qu'on maintienne le résidu en ébullition après y avoir ajouté de l'eau, celle-ci s'empare d'une certaine matière colorante, en laissant l'oléate d'oxide de glycéryle. Lorsque ce dernier ne dépose plus de matière solide par le refroidissement, on peut le considérer comme pur.

D'après KERWYK, on obtient l'oléate d'oxide de glycéryle dans un état de parfaite pureté, en mélangeant 2 parties d'huile d'olive pure avec 1 partie d'une lessive de soude de concentration moyenne, faisant bouillir ce liquide pendant 24 heures et l'agitant de temps à autre. Pour séparer le savon ainsi produit d'avec l'huile non saponifiée, on chauffe le tout avec de l'alcool aqueux; le savon s'y dissout alors, tandis que l'oléine vient à surnager. Après avoir décanté cette dernière, on la traite de rechef par de l'alcool, et on la laisse enfin en digestion avec des fragments de chlorure de calcium.

Suivant PELOUZE et BOUDET, la partie liquide (l'oléine) des graisses et des suifs se compose de deux matières distinctes. La partie liquide des corps gras non siccatifs et rancissants diffère de la partie liquide des huiles siccatives par sa solubilité et particulièrement par la transformation qu'elle éprouve sous l'influence de l'acide hyponitrique. En effet, l'oléine des huiles rancissantes prend, sous l'influence de cet agent, une consistance solide et se convertit en *élaïdine* et *acide élaïdique*, tandis que l'oléine des huiles siccatives n'éprouve, dans les mêmes circonstances, aucune altération sensible.

Comme on n'a pas encore réussi jusqu'à présent à préparer de l'oléine parfaitement pure, les propriétés que les divers auteurs lui ont attribuées sont loin de s'accorder. Elle est incolore, sans odeur ni saveur; sa densité est de 0,90 à 0,92; elle se solidifie par l'action d'un grand froid, et d'autant plus facilement qu'elle contient plus de stéarine ou de margarine.

Les alcalis et d'autres oxides métalliques la transforment en oléate et en hydrate d'oxide de glycéryle (glycérine). Les peroxides la transforment en oléate et en produits de décompo-

sition de l'oxide de glycéryle, savoir en acide formique et acide carbonique.

Le nitrate de protoxide de mercure et l'acide hyponitrique la transforment en élaïdate d'oxide de glycéryle.

D'après LAURENT, l'acide nitrique concentré la décompose en acide subérique et en plusieurs autres produits (Voir : *Action de l'acide nitrique sur l'acide oléique*).

L'acide sulfurique concentré la décompose en noircissant ; il se forme alors du sulfate d'oxide de glycéryle, et de l'acide oléique est mis en liberté.

L'acide hydrochlorique concentré ne l'altère pas sensiblement.

Soumise à distillation sèche, elle donne de l'acide oléique, et les produits de décomposition de l'acide oléique et de l'oxide de glycéryle.

Sous l'influence de l'air, l'oléine absorbe de l'oxigène en s'épaississant et en dégageant de l'acide carbonique.

Elle se mêle en toutes proportions avec l'éther, les huiles grasses et les huiles essentielles. Lorsqu'on agite un mélange de parties égales d'alcool et d'éther avec de l'oléine, celle-ci s'empare de l'éther, en séparant la presque totalité de l'alcool.

Elle dissout l'acide benzoïque et la plupart des acides organiques sublimables.

Oléate et stéarate d'oxide de glycéryle. — Cette combinaison double a été découverte par PELOUZE et BOUDET dans la partie solide du beurre de cacao ; elle est blanche, assez dure et entre en fusion à 39°. Les alcalis la décomposent en hydrate d'oxide de glycéryle et en stéarate et oléate à base d'alcali.

Oléate de potasse. — *a*) Sel acide : $\bar{O}l$, K O, H_2 O (CHEVREUL). En chauffant 400 parties d'eau, contenant 9,21 parties de potasse, avec 103,5 parties d'acide oléique, on obtient une masse gélatineuse qui ne se dissout pas dans 1,000 parties d'eau. On en sépare l'eau par filtration, ce qui du reste ne s'exécute que difficilement. L'oléate acide de potasse est insoluble dans l'eau et se dissout aisément dans l'alcool, à chaud et à froid.

b) Sel neutre : $\bar{O}l$, 2 K O (CHEVREUL). — Lorsqu'on chauffe parties égales d'acide oléique et d'hydrate de potasse avec 5 parties d'eau, il s'en sépare une masse visqueuse, qui se solidifie de

plus en plus. Pour la purifier, on la dissout dans l'alcool de 0,821, et après avoir enlevé le carbonate de potasse, on évapore à siccité. A l'état sec, ce sel est blanc, sans odeur, friable et d'une saveur alcaline et amère.

Si, pour le préparer, on emploie une quantité double d'acide oléique, on obtient, après avoir chauffé le mélange, une gelée transparente et visqueuse, qui se sépare parfaitement, lorsqu'on la chauffe de nouveau avec une lessive concentrée de potasse caustique. Dissoute dans l'alcool bouillant et évaporée à l'air, cette gelée reste alors en conservant sa transparence.

On peut se procurer de l'oléate de potasse, pour en extraire l'acide oléique, en dissolvant dans l'eau bouillante les huiles grasses ou les suifs saponifiés par la potasse, et étendant ces solutions de beaucoup d'eau. Il s'en sépare alors du stéarate et du margarate acide de potasse ; en neutralisant ensuite les solutions par un acide étendu et y ajoutant encore de l'eau, on obtient une nouvelle portion de ces sels. On répète ce traitement tant que les solutions se troublent ; il n'y reste enfin que de l'oléate de potasse, qui, décomposé par un excès d'acide, fournit de l'acide oléique, souillé d'un peu d'acide stéarique et d'acide margarique.

Mis en contact avec 2 parties d'eau, l'oléate neutre de potasse produit une gelée transparente ; il se dissout parfaitement dans 4 parties d'eau, en donnant un sirop visqueux. Un plus grand excès d'eau le décompose en potasse et oléate acide.

Dans une atmosphère saturée d'humidité, l'oléate neutre de potasse tombe en déliquescence.

Il se dissout dans un poids égal d'alcool de 0,821 à 50° ; par le refroidissement la solution se trouble. Le précipité se redissout par l'addition d'une même quantité d'alcool, et cette dissolution n'est plus troublée, lors même qu'elle est refroidie jusqu'à 13° ; mais à 10° tout l'oléate de potasse se précipite.

Il est insoluble dans une dissolution de chlorure de potassium et dans celle de potasse ; sa solution aqueuse est précipitée par ces liquides.

Tous les acides, même l'acide carbonique, décomposent l'oléate de potasse neutre, en séparant de l'acide oléique ou de l'oléate de

potasse acide. Les sels de baryte, de chaux et de strontiane occasionnent dans sa solution un précipité d'oléate de baryte de chaux ou de strontiane. Les autres sels métalliques se comportent de la même manière.

Oléate de soude. — $\bar{O}l$, 2 Na O (Chevreul). Pour le préparer, on emploie 3 parties d'acide oléique, 2 parties de soude caustique et 15 parties d'eau, en opérant comme nous l'avons indiqué pour le sel de potassse.

L'oléate de soude est solide, sans couleur ni odeur, et d'une saveur alcaline et amère. La solution alcoolique, évaporée à l'air, l'abandonne sous la forme d'une masse demi transparente et friable. A l'état sec, il absorbe l'humidité de l'air, sans se liquéfier; il se dissout dans 10 parties d'eau à 32° et dans 10 parties d'alcool de 0,821. A froid, l'alcool en dissout 4,84 parties. Il est peu soluble dans l'éther.

Il présente du reste toutes les réactions de l'oléate de potasse.

Les *oléates* à base de *baryte*, *de strontiane*, *de chaux*, *de magnésie*, *d'oxide de chrôme*, *de zinc*, *de fer*, *de nickel*, *de cuivre*, sont insolubles dans l'eau , très solubles dans l'alcool et fondent par l'échauffement.

Oléate de plomb.— $\bar{O}l$, 2 Pb O (Chevreul). Pour le préparer, on dissout du savon d'huile d'olives dans l'eau bouillante et on le précipite par de l'acétate neutre de plomb. Le précipité se compose d'un mélange de margarate et d'oléate de plomb. Après l'avoir bien lavé, on le dessèche et on le traite à froid par de l'éther qui dissout l'oléate sans attaquer le margarate de plomb. Ensuite on évapore la solution éthérée et on lave le résidu avec de l'eau.

L'oléate neutre de plomb se présente sous la forme d'une masse grise, demi transparente, qui se ramollit par la chaleur de la main et entre en fusion entre 60 et 65°. Il se dissout aisément dans l'alcool, l'essence de térébenthine et le pétrole ; de même, il est soluble dans l'éther, mieux à chaud qu'à froid.

Outre ce sel, il existe encore deux autres combinaisons d'acide oléique et d'oxide de plomb : l'une est acide et l'autre basique.

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE OLÉIQUE ; ACIDE SÉBACIQUE.

L'acide oléique n'entre en ébullition qu'à une température élevée et donne alors des produits solides, des gaz et des matières liquides, en laissant beaucoup de charbon. Le gaz qui se développe dans ces circonstances peut être absorbé en partie par une lessive de potasse; la portion qui ne se dissout pas dans ce liquide est inflammable et brûle avec une flamme lumineuse comme le gaz oléfiant.

Quant aux produits liquides, ceux qui passent les premiers se concrètent en majeure partie par le refroidissement ; les dernières portions, au contraire, conservent leur état ; elles ne sont que fort peu colorées et déposent une grande quantité de flocons cristallins ou d'aiguilles lorsqu'on vient à les refroidir. La portion liquide qui se prend en masse dans le récipient se dissout complétement dans l'eau bouillante ; celle qui demeure liquide se dissout en partie dans les alcalis. Cependant, cette dissolution est loin d'être complète, car le liquide renferme plusieurs hydrogènes carbonés d'un point d'ébullition différent, et qui sont insolubles dans la potasse.

Si l'on distille le mélange liquide avec de l'eau, sans le traiter préalablement par de la potasse, ces hydrogènes carbonés sont entraînés par les vapeurs aqueuses, tandis qu'il reste de l'acide oléique dans la cornue.

Le mélange de ces hydrogènes carbonés est très fluide et réfracte fortement la lumière ; il commence à bouillir à 160°, mais la température s'élève peu à peu jusqu'à 280°, et toute la substance distille alors sans laisser de résidu.

L'acide soluble dans l'eau que l'on obtient dans la distillation de l'acide oléique est le seul produit solide qui y prenne naissance ; c'est l'*acide sébacique*.

Quel que soit le corps gras d'où l'on extrait l'acide oléique, qu'il provienne de la graisse humaine, du suif, de la graisse de bœuf, de l'huile d'olives ou des huiles siccatives, on en retire toujours cet acide sébacique par la distillation sèche. Les grais-

ses elles-mêmes, lorsqu'elles contiennent un acide liquide, le fournissent à la distillation.

L'acide sébacique se reconnait du reste facilement à sa solubilité dans l'eau et à sa propriété de donner un précipité blanc avec les sels de plomb.

Acide sébacique. — $C_{10} H_{16} O_3$, dans les sels; et $C_{10} H_{16} O_3 + H_2 O$ à l'état libre. (DUMAS et PELIGOT, REDTENBACHER.) — Cet acide a été découvert par THÉNARD.

Pour le préparer, on épuise par l'eau bouillante les produits solides ou liquides de la distillation de l'acide oléique ou des graisses qui renferment cet acide, tant que la dissolution aqueuse dépose des cristaux par le refroidissement. On recueille ces cristaux sur un filtre, et après les avoir lavés avec de l'eau froide, on les fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau bouillante jusqu'à ce qu'ils soient incolores et ne présentent plus d'odeur empyreumatique.

L'acide sébacique s'obtient ainsi à l'état de lamelles ou d'aiguilles blanches, fort légères, et d'un éclat nacré; il ressemble beaucoup à l'acide benzoïque. Il a une saveur légèrement acide et rougit le tournesol; il ne perd rien de son poids à 100°. A 127° il fond en une huile incolore qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. A une température élevée, il se sublime sans altération. Sa vapeur irrite le gosier et possède l'odeur de la graisse chauffée.

Il est peu soluble dans l'eau froide; il se dissout au contraire avec facilité dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'alcool et l'éther.

Sébates. — La dissolution aqueuse de l'acide sébacique produit, à froid, des précipités blancs dans les sels de plomb et d'argent.

Dans les sébates, l'eau d'hydrate de l'acide ($\bar{S}e$ + *aq.*) est remplacée par 1 équivalent d'oxide métallique.

Le *sébate de potasse* ($\bar{S}e$, K O.) est fort soluble dans l'eau et s'obtient en petits cristaux grenus, non déliquescents, et fort peu solubles dans l'alcool.

Le *sel de soude* et celui d'*ammoniaque* sont, l'un et l'autre, fort solubles.

Les sébates solubles occasionnent dans les sels de *chaux* un

précipité fort peu soluble, ayant pour composition : $\dot{S}e$, *Ca* O. (REDTENBACHER).

Le *sébate d'argent* (Se, *Ag* O.) constitue un précipité blanc, caillebotteux, et peu soluble dans l'eau ; chauffé à l'état sec, il laisse 51,64 pour cent de métal et donne un sublimé blanc et cristallin qui ressemble à l'acide sébacique.

Le *sébate d'oxide d'éthyle* (ou éther sébacique, $\bar{S}e$, *Ae* O ; REDTENBACHER) s'obtient en faisant passer un courant de gaz hydrochlorique dans une dissolution alcoolique d'acide sébacique. Quand il a été purifié par des lavages à l'eau, il se présente à l'état d'un liquide oléagineux et incolore, doué d'une odeur de melon fort agréable. Il est plus léger que l'eau, se solidifie à — 9° en prenant une texture cristalline, bout au-dessus de 100° et peut être distillé sans subir d'altération.

La formation de l'acide sébacique par la distillation d'un corps gras quelconque peut servir à y reconnaître la présence de l'acide oléique, ou du moins d'un acide liquide semblable, car les acides gras qui sont solides à la température ordinaire n'en donnent aucune trace, lorsqu'on les place dans les mêmes circonstances.

ACTION DE L'ACIDE HYPONITRIQUE SUR L'ACIDE OLÉIQUE ; ACIDE ÉLAÏDIQUE.

Lorsqu'on mélange une huile grasse non siccative avec du proto-nitrate de mercure préparé à froid ou avec de l'acide hyponitrique, elle prend de la consistance et durcit peu à peu. Cette transformation est due à l'action de l'acide hyponitrique sur l'acide oléique qui se convertit alors en *acide élaïdique.*

Les huiles grasses renferment de l'oléate d'oxide de glycéryle, mélangé ou combiné avec du margarate ou du stéarate à même base. L'acide hyponitrique décompose l'oléate en élaïdate qui est solide et cristallin à la température ordinaire.

En employant de l'huile d'olives ou d'autres huiles, on n'obtient pas l'élaïdate de glycéryle (l'élaïdine) à l'état de pureté, mais mélangé d'une certaine quantité de margarate d'oxide de glycéryle.

Quand on chauffe l'élaïdate de glycéryle avec des alcalis caustiques, il se saponifie comme tous les corps gras, et l'on trouve alors dans la solution alcaline un mélange d'acide élaïdique et d'acide margarique. On ne connaît pas de procédé rigoureux pour effectuer la séparation de ces deux acides.

Acide élaïdique. — On se procure cet acide en faisant passer, pendant quatre ou cinq minutes, un courant d'acide hyponitrique dans de l'acide oléique exempt d'acide margarique *. Il faut avoir soin d'entourer d'eau froide l'acide oléique. L'acide hyponitrique se prépare au moyen d'un mélange de fécule et d'acide nitrique.

Au bout de quelque temps, l'acide oléique se prend en une masse composée de larges feuillets; après l'avoir lavée à l'eau bouillante, on la dissout dans un volume égal d'alcool et on l'abandonne au repos. La dissolution se prend alors, ordinairement après vingt-quatre heures, en tables nacrées qu'on sépare de l'eau-mère en les jetant sur un filtre. Ces cristaux deviennent parfaitement purs si on les exprime entre des doubles de papier joseph, et qu'on les fasse cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool. (Meyer.)

L'acide élaïdique se compose, à l'état pur, de feuillets déliés, d'un éclat argentin, et qui ressemblent beaucoup à l'acide benzoïque sublimé. Il fond à 44° ou 45° C. en un liquide incolore qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline.

Il est fort soluble dans l'alcool, surtout à chaud. D'après Boudet, l'alcool de 60 pour cent dissout, à la température ordinaire, cinq fois son poids d'acide élaïdique.

Sa dissolution alcoolique rougit fortement le tournesol.

Il est bien moins soluble dans l'éther que dans l'alcool; l'eau ne le dissout pas.

L'acide élaïdique cristallisé est un hydrate; il perd 2,56 pour cent d'eau lorsqu'on le fait fondre avec de l'oxide de plomb.

Par la distillatiou sèche, il passe, à ce qu'il paraît, sans subir d'altération. Le produit distillé de l'acide pur donne, lorsqu'on

* On choisit le plus avantageusement, pour la préparation de l'acide élaïdique, l'acide oléique retiré du savon fait avec l'huile fixe d'amandes douces.

l'épuise par l'eau bouillante, un liquide qui se trouble par les sels de plomb et de mercure, sans toutefois déposer des cristaux d'acide sébacique. (MEYER.)

Élaïdates. — L'acide élaïdique décompose les carbonates alcalins et donne des sels qui se dissolvent dans 6 à 8 parties d'eau en produisant une émulsion limpide, fort épaisse.

Lorsqu'on dessèche au bain-marie la dissolution de l'*élaïdate de soude*, et qu'on traite le résidu par l'alcool bouillant, il s'y dissout de l'élaïdate de soude neutre parfaitement pur, et ce sel se dépose alors par le refroidissement de la solution sous la forme de feuillets très larges et brillants, qui ressemblent beaucoup aux cristaux d'acide élaïdique. La dissolution aqueuse de ce sel se trouble par l'addition de beaucoup d'eau, en déposant un sel acide et cristallin.

L'*élaïdate d'argent* s'obtient sous la forme d'un précipité volumineux, en mélangeant de l'élaïdate de soude neutre avec un sel d'argent soluble. Récemment formé, ce précipité est légèrement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il se dissout dans l'ammoniaque caustique avec une teinte brunâtre, et s'en sépare à froid en petits cristaux prismatiques. (MEYER.)

L'*élaïdate de plomb* et l'*élaïdate de baryte* se préparent comme le sel précédent. Ce sont des précipités blancs et insolubles.

L'*élaïdate d'oxide d'éthyle*, ou éther élaïdique, a été préparé le premier par LAURENT. D'après MEYER, on l'obtient le plus aisément en saturant par du gaz hydrochlorique une dissolution alcoolique d'acide élaïdique; il se sépare alors à l'état d'une huile incolore. Cet éther est sans odeur à la température ordinaire, plus léger que l'eau, et se mêle en toutes proportions avec l'éther et l'alcool absolu. Il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool de 60 pour cent; au moyen de ce dernier liquide, on peut le purifier de l'acide élaïdique. Il se décompose sous l'influence des alcalis, ainsi que par la distillation sèche. (MEYER.)

D'après LAURENT, qui avait préparé ce corps à l'aide d'un mélange d'acide sulfurique, d'alcool et d'acide élaïdique, il est d'une consistance huileuse et présente une teinte jaunâtre; son poids spécifique est de 0,868 à 18°; il bout à 370° en distillant sans

altération. Selon le même chimiste, les alcalis aqueux ne l'attaquent guère. L'acide sulfurique concentré le dissout.

LAURENT a également préparé l'*élaïdate d'oxide de méthyle*, substance entièrement analogue à la précédente.

Quant à l'*élaïdate d'oxide de glycéryle,* voir plus bas : CORPS GRAS NEUTRES, *Action de l'acide hyponitrique*.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR L'ACIDE OLÉIQUE ; PRODUCTION DES ACIDES PIMÉLIQUE, ADIPIQUE, LIPIQUE, AZOLÉIQUE, ETC.

L'action que l'acide nitrique exerce sur l'acide oléique a été étudiée par LAURENT. Ses recherches l'ont conduit à la découverte d'une série d'acides dont un seul, l'*acide subérique*, était déjà connu.

BROMEIS a confirmé, par des expériences toutes récentes, la plupart des résultats de LAURENT.

L'acide oléique employé par LAURENT avait été préparé avec l'huile d'olives sans autre purification ; il contenait une certaine quantité d'acide margarique, de sorte qu'on ne saurait véritablement déduire de l'acide oléique seul les combinaisons que nous allons décrire.

BROMEIS s'est servi de l'acide oléique brut, contenant encore de l'acide stéarique, et tel qu'on se le procure dans les fabriques de bougies.

Lorsqu'on veut traiter l'acide oléique par l'acide nitrique de 1,42, il faut étendre ce dernier de la moitié de son poids d'eau ; car, lorsqu'il est concentré, la réaction est si violente qu'une grande partie du mélange est projetée par l'effet du dégagement abondant de gaz. Si on l'étend encore d'avantage, cela ne présente aucun inconvénient, seulement l'opération est alors ralentie. Dans les premiers moments, dès que les deux acides se trouvent en présence, l'action est toujours très vive, mais elle se calme immédiatement après pour procéder d'une manière uniforme.

LAURENT fait observer que si l'on emploie de l'acide nitrique concentré, l'acide oléique s'épaissit et donne une masse rési-

noïde; ce phénomène ne s'est pas présenté dans les expériences de Bromeis.

Par l'action prolongée de l'acide nitrique, l'acide oléique devient de plus en plus fluide, en diminuant progressivement de volume, et disparaît enfin totalement si l'on a soin de renouveler les affusions d'acide nitrique.

L'acide nitrique qui distille dans cette opération possède une odeur particulière qui irrite vivement les organes respiratoires, et qu'on ne peut pas faire disparaître en saturant le liquide par une base. Lorsqu'on le distille, après l'avoir ainsi saturé, on voit passer, en même temps que l'eau, une petite quantité d'une huile très fluide et légère. C'est à elle qu'est due cette odeur irritante.

Lorsqu'on abandonne à lui-même l'acide oléique modifié par un commencement de réaction avec l'acide nitrique, on le trouve transformé, du jour au lendemain, en une masse semi-solide et cristalline. Ce produit, exprimé entre du papier joseph et cristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool, fond à 60° et présente exactement les propriétés ainsi que la composition de l'acide margarique. (Bromeis.)

Dans une autre expérience, Bromeis n'a obtenu, avec de l'acide oléique parfaitement pur et par le même traitement, qu'une petite quantité d'une masse blanche et solide. Elle ne fondait qu'à 80°, se figeait à 70°, et se dissolvait dans la potasse avec une couleur rouge. Un acide minéral, ajouté à la solution alcaline, en précipitait une très petite quantité d'une huile brune, épaisse, et demeurant liquide à la température ordinaire.

En opérant sur de l'acide oléique souillé d'acide margarique, Laurent a obtenu un acide solide et cristallin, qu'il considère comme de l'acide élaïdique, sans en avoir examiné ni la composition, ni le point de fusion.

La solution nitrique de l'acide oléique renferme de l'*acide subérique*, de l'*acide pimélique*, de l'*acide adipique*, de l'*acide lipique*, et peut-être encore un autre acide, l'*acide azélaïque*. Il s'y trouve en outre une huile soluble dans l'acide nitrique; l'acide subérique est le produit principal de la réaction.

Pour préparer ces produits, voici comment on opère : on fait d'abord bouillir l'acide oléique avec deux fois son volume d'acide

nitrique ; dès que la réaction s'est établie, on porte le mélange dans un bain de sable, et on l'y laisse tant que dure le dégagement de gaz. Ensuite on sépare la solution d'avec la couche huileuse, et l'on renouvelle le même traitement sur celle-ci jusqu'à ce que tout l'acide oléique ait disparu.

Après avoir évaporé à moitié les dissolutions ainsi obtenues, on les abandonne à elles-mêmes, ou bien, ce qui vaut encore mieux, on les refroidit à 0°. De cette manière, elles se prennent en une masse blanc-jaunâtre et cristalline. On porte alors cette bouillie sur un grand entonnoir, dont on a d'abord bouché le bec avec un peu d'amiante ; les eaux-mères s'écoulent ainsi, et on peut les enlever complétement par des affusions de petites quantités d'eau froide.

On fait dissoudre dans l'eau bouillante l'acide subérique qui reste sur l'entonnoir ; il faut répéter cette opération plusieurs fois, car il se sépare ordinairement un corps gras insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique, plus pesant que l'eau, et qui se solidifie à 30° en devenant cristallin. Ce corps se dissout dans les alcalis avec une teinte rouge ; il cristallise dans l'alcool à l'état incolore et présente les propriétés d'un acide gras, très fusible.

D'après les expériences de BROMEIS, l'acide subérique ainsi obtenu est parfaitement pur et présente une composition constante (voir plus haut : *Acide subérique*). Suivant LAURENT, au contraire, il serait mélangé d'*acide azélaïque*, substance qui se distingue de l'acide subérique par sa plus grande solubilité dans l'éther.

L'acide azélaïque cristallisé possède, d'après l'analyse de LAURENT, la même composition en centièmes que l'acide subérique ; cependant il est plus fusible, et ne présente pas cette texture cristalline qu'on observe dans l'acide subérique fondu et refroidi.

L'équivalent de l'acide azélaïque serait, d'après le même chimiste, égal à 1202, c'est-à-dire égal à celui de l'acide subérique cristallisé, plus 1 équivalent d'eau. LAURENT déduit de ce nombre la formule $C_{10} H_{16} O_4 + H_2 O$ pour l'acide azélaïque cristallisé.

L'azélaïate d'ammoniaque ne donne de précipités ni avec le

chlorure de baryum, ni avec le chlorure de strontium, ni avec le chlorure de magnésium, et c'est ce caractère aussi qui distingue, suivant LAURENT, l'acide azélaïque de l'acide subérique.

Cependant on ne peut rien conclure de ces réactions, car LAURENT fait observer lui-même que l'acide azélaïque dont il s'est servi, contenait beaucoup d'acide subérique.

Acide pimélique. — Cet acide, qui a été découvert par LAURENT, présente, d'après lui, ainsi que d'après les analyses de BROMEIS, la composition $C_7 H_{10} O_3 + H_2 O$.

On se le procure en évaporant les eaux-mères acides où l'acide subérique s'est déposé, et laissant refroidir de temps à autre. Les premières cristallisations donnent, en grande partie, de l'acide subérique ; dans les suivantes, on obtient de l'acide pimélique, qui se distingue de l'acide subérique en ce qu'il donne des grains cristallins et durs, tandis que l'acide subérique se prend en lamelles ou en aiguilles tendres et d'un aspect gras. On n'a qu'à frotter avec un agitateur les grains d'acide pimélique pour les reconnaître immédiatement.

Il faut abandonner, pendant plusieurs jours, la solution d'où l'on a extrait l'acide pimélique, et, de cette manière, on peut en retirer la totalité; si l'on concentrait le liquide par l'évaporation, on obtiendrait l'acide pimélique mélangé d'acide adipique.

Pour purifier d'acide subérique les cristaux de l'acide pimélique, on les rince rapidement d'abord avec de l'eau, puis avec de l'alcool, car l'acide subérique se dissout dans ces liquides infiniment mieux que l'acide pimélique. On en complète la purification en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante à plusieurs reprises.

L'acide pimélique pur constitue des grains blancs et durs, qui, examinés à la loupe, présentent une texture radiée; il est sans odeur; sa saveur est plus acide que celle de l'acide subérique. Il ne s'altère pas à l'air, ni à la température ordinaire, ni à 100°.

Suivant BROMEIS, il fond à 134°; d'après LAURENT, son point de fusion est à 114°. Il se sublime en houppes blanches, très belles, douées d'un éclat soyeux.

Il se dissout dans 35 parties d'eau à 18°; il y est plus soluble

à chaud, ainsi que dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique concentré le dissout également sans l'altérer.

Le *pimélate d'ammoniaque* n'occasionne pas de précipité dans les dissolutions des sels de baryte, de strontiane, de chaux et de cuivre.

Le *pimélate d'argent* ($C_7 H_{10} O_3 + Ag O$, LAURENT, BROMEIS) constitue un précipité blanc insoluble dans l'eau.

Les eaux-mères, d'où les acides précédents se sont déposés, contiennent en outre plusieurs autres acides solubles dans l'eau et cristallisables; on les obtient en chassant, par une évaporation ménagée, l'acide nitrique qui les tient en dissolution. Si l'on n'opère pas avec précaution, le mélange se décompose rapidement en noircissant. Pour éviter cela, on abandonne de temps à autre le liquide après l'avoir évaporé; on sépare les cristaux des eaux-mères et l'on évapore celles-ci de nouveau tant qu'elles fournissent des cristaux. (LAURENT.)

On réunit tous les cristaux qu'on obtient ainsi, et on les purifie par de nouvelles cristallisations; ils donnent ordinairement une petite quantité d'un corps huileux soluble dans l'acide nitrique, et qu'il faut avoir soin d'enlever. Les dernières eaux-mères renferment un acide fort soluble dans l'eau et qui n'a pas encore été examiné. (LAURENT.)

Les cristaux se composent d'*acide adipique* et d'*acide lipique*; ils sont bruns, ce qui permet de les distinguer de l'acide pimélique. Pour séparer ces deux acides, on dissout le mélange dans l'éther et l'on abandonne la dissolution filtrée. On enlève les cristaux qui se déposent les premiers après l'évaporation de la première moitié de l'éther, et l'on abandonne de nouveau la solution restante. Il se produit de cette manière un nouveau dépôt cristallin; on traite séparément les deux portions de cristaux par de l'alcool bouillant, et l'on obtient ainsi, d'un côté, l'acide adipique en grains arrondis, et, de l'autre, l'acide lipique qui forme ordinairement des lamelles allongées très belles. On purifie ces deux acides par de nouvelles cristallisations.

Acide adipique. — On l'obtient sous la forme de masses radiées, arrondies, et quelquefois demi-sphériques; il est ordinairement coloré en brun.

Il est fort soluble dans l'eau bouillante; sa saveur est moins acide que celle de l'acide pimélique. Il est également fort soluble dans l'alcool et l'éther.

Les cristaux de cet acide fondent à 130° et distillent à une température élevée sans s'altérer. L'acide fondu se concrète, par le refroidissement, en une masse composée d'aiguilles assez longues et aplaties.

L'*adipate d'ammoniaque* cristallise en aiguilles; sa solution ne précipite pas le chlorure de baryum, le chlorure de strontium, le chlorure de calcium, le sulfate de magnésie, le protosulfate de manganèse, le sulfate de nickel, le sulfate de cadmium, le nitrate de plomb et le nitrate de cuivre. L'acide pimélique précipite au contraire les sels de plomb et de cuivre, et cette réaction peut servir à le distinguer de l'acide adipique.

Un excès de nitrate d'argent occasionne la formation d'un précipité blanc dans l'adipate d'ammoniaque.

Le perchlorure de fer donne également avec ce dernier sel un précipité rouge brique.

LAURENT déduit de ses analyses la formule $C_6 H_8 O_3$ pour l'acide adipique supposé anhydre, et $C_6 H_8 O_3 + H_2 O$ pour l'acide cristallisé; cette dernière formule est la même que celle de l'éther oxalique.

BROMEIS a obtenu, en suivant le procédé indiqué par LAURENT pour la préparation de l'acide adipique, un acide qui ressemble beaucoup à ce dernier, mais dont la composition n'est pas la même. Ce produit ne fond pas à 130° C. comme l'acide adipique de LAURENT, mais seulement à 145°.

Deux déterminations du sel d'argent ont donné à BROMEIS, pour ce nouvel acide, un équivalent exprimé par 1886; une détermination du sel de baryte a conduit au nombre 1800.

100 parties de cet acide, à l'état libre, contenaient :

	Analyse.		Calcul.
Carbone	50,25	—	50,79
Hydrogène	7,06	—	6,50
Oxigène	42,69	—	42,71
	100,00	—	100,00

On en déduit la composition : $C_{14} H_{10} O_7 + 2\ aq$. Cette formule exprimerait 2 équivalents d'acide pimélique, dans lesquels 1 équivalent d'hydrogène aurait été remplacé par 1 équivalent d'oxigène (BROMEIS.).

Acide lipique. — Ce corps cristallise en feuillets allongés et réunis par groupes ; lorsqu'il est mélangé de grains arrondis, il faut les en séparer.

Il se dissout mieux dans l'eau que les acides précédents ; de même, il est soluble dans l'éther et dans l'alcool, et c'est surtout dans ce dernier solvant qu'il cristallise très bien. Il fond par l'échauffement, se volatilise et se condense en se refroidissant à l'état d'une masse fibreuse. On voit alors se déposer sur la partie déjà concrétée des aiguilles rectangulaires fort belles.

Il se sublime sans altération sous forme d'aiguilles allongées.

Lorsqu'on chauffe progressivement l'acide cristallisé, il perd de l'eau et fond entre 140 et 145°, en répandant des vapeurs suffoquantes qui excitent la toux.

Le *lipate d'ammoniaque* cristallise en aiguilles ; il ne précipite pas immédiatement les solutions des chlorures de baryum, de strontium et de calcium, et ce n'est qu'au bout de quelque temps qu'on voit se former des cristaux dans le mélange.

Il ne précipite ni les sels de manganèse ni ceux de magnésie.

D'un autre côté, il précipite les sels de fer, de cuivre et d'argent.

100 parties d'acide lipique renferment :

		A l'état cristallisé.		A l'état sublimé.
Carbone	—	41,15	—	46,59
Hydrogène	—	5,50	—	4,39
Oxigène	—	53,35	—	49,12

LAURENT établit, pour la composition de l'acide cristallisé, la formule $C_8 H_8 O_8$, et, pour celle de l'acide sublimé, la formule $C_8 H_6 O_4$.

BROMEIS a également obtenu cet acide dans ses recherches, mais il ne l'a point examiné davantage.

Suivant BROMEIS, l'acide lipique ressemble beaucoup à l'acide oxalique par son aspect ; il fait également remarquer qu'on

n'obtient aucune trace de ce dernier acide dans tout le cours de l'opération.

Acide azoléique. — Le liquide huileux qui surnage le mélange d'acide nitrique et d'huile d'olives après la première réaction noircit lorsqu'on le distille; vers la fin de la distillation, on voit paraître un sublimé blanc, peu fusible et pulvérulent. Si l'on fait chauffer le liquide huileux avec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, on obtient de l'éther azoléique. On peut extraire de ce composé l'acide azoléique, en le traitant par une solution alcoolique de potasse et ensuite par de l'acide hydrochlorique.

De cette manière, on obtient un acide liquide, oléagineux, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide nitrique bouillant. L'eau le précipite de la dissolution nitrique. Si on le fait bouillir longtemps avec l'acide nitrique, il se transforme en un acide soluble et cristallisable.

LAURENT a déterminé la composition de cet acide huileux, bien qu'il ne l'eût obtenu qu'à l'état impur. Il lui assigne la formule $C_{13} H_{26} O_4$.

L'huile qui surnage l'acide nitrique devient parfaitement limpide par des lavages à l'eau; elle est assez fluide et présente une saveur extrêmement amère. Elle se compose de plusieurs acides gras, dont un seul s'éthérifie avec facilité lorsqu'on chauffe le mélange avec de l'alcool, surtout par l'addition d'un peu d'acide sulfurique. Le produit distillé de cette liqueur alcoolique se trouble par l'eau, en séparant une petite quantité d'un corps volatil qui possède, à un haut degré, l'odeur du butyrate d'oxide d'éthyle. Si l'on emploie trop d'acide sulfurique, ce produit est ordinairement mélangé d'éther ordinaire.

Ce nouvel éther peut être distillé sans altération; quand on l'a séché sur du chlorure de calcium, il présente une composition constante. Mais cette composition n'est guère conciliable avec la formule que LAURENT assigne à l'acide azoléique.

Lorsqu'on ajoute un acide minéral au mélange alcoolique avant de le distiller, le résidu qui se trouve dans la cornue noircit; si l'on prend de l'acide sulfurique, il se produit de l'éther sulfuri-

que, du gaz oléfiant et de l'acide sulfureux en quantité assez sensible. (BROMEIS.)

Lorsqu'on chauffe, suivant LAURENT, un mélange de parties égales d'acide oléique et d'acide nitrique, il se produit de l'*acide œnanthique*. En décantant, au bout de deux ou de trois heures, la solution nitrique de la matière grasse qui ne s'est pas encore dissoute, et en faisant bouillir celle-ci avec de l'alcool, on éthérifie les acides gras qu'elle renferme. L'alcool qui distille alors se trouble par l'eau, en séparant un liquide huileux qui possède l'odeur et les autres caractères de l'éther œnanthique. LAURENT le considère effectivement comme tel. Cependant BROMEIS, qui a également étudié cette réaction, fait observer que cette huile n'a pas la composition de l'éther œnanthique, et que du reste plusieurs éthers gras, tels que l'éther butyrique et les éthers des acides de l'huile de ricin, présentent l'odeur et les propriétés de l'éther œnanthique; la formation de l'acide œnanthique dans ces circonstances est donc encore douteuse.

Il est à noter que l'acide butyrique et l'acide pimélique ne diffèrent que par 1 équivalent d'hydrogène que le premier renferme en plus.

Action de la potasse sur l'acide oléique et l'acide élaïdique.

Lorsqu'on chauffe dans une capsule d'argent de l'acide oléique ou de l'acide élaïdique avec trois fois son volume d'une lessive de potasse concentrée, en agitant continuellement la masse, jusqu'à ce qu'elle soit devenue sèche et que la potasse commence à fondre, le mélange se boursouffle considérablement par suite d'un dégagement abondant de gaz hydrogène.

Ce dégagement prouve d'une manière positive qu'il s'effectue une décomposition de l'eau, dont l'oxigène s'associe aux éléments de l'acide oléique.

Lorsqu'on arrête alors l'opération, on a une masse jaune brunâtre qui renferme un acide gras nouveau, ainsi qu'une grande quantité d'acide acétique. Si l'on y ajoute un peu d'eau froide, celle-ci dissout la potasse libre, ainsi que l'acétate de potasse, et l'on voit alors le sel de potasse du nouvel acide se rendre à la

surface du liquide; il n'est soluble dans l'eau qu'autant que celle-ci est en grande proportion. De cette manière, on parvient à enlever la plus grande partie de la potasse. La dissolution aqueuse, saturée par un excès d'acide sulfurique, fournit à la distillation une quantité copieuse d'acide acétique.

On dissout le savon surnageant dans l'eau, et on l'en précipite à plusieurs reprises à l'aide du sel marin, de manière à le purifier davantage.

Enfin on sépare l'acide gras de la potasse au moyen d'acide hydrochlorique étendu ou d'acide tartrique; on le purifie par des cristallisations dans l'alcool.

Il cristallise alors en aiguilles déliées, d'un blanc éclatant, et fusibles à 62°. Elles se prennent par le refroidissement en une masse composée de larges lamelles; elles sont sèches au toucher comme l'acide stéarique, et se laissent réduire en poudre.

L'acide élaïdique fournit le même acide lorsqu'on le soumet à ce traitement.

VARRENTRAPP, qui a découvert et étudié ce nouvel acide, y a trouvé par l'analyse : 75,3 — 75,5 carbone et 12,2 hydrogène. Le sel d'argent contenait 31,3 — 31,63 oxide d'argent, ce qui conduit au poids atomique 3162. D'après cela, on a les nombres suivants pour la composition de l'acide à l'état libre :

32 atomes de carbone :	2445 — 75,69
62 atomes d'hydrogène :	386 — 11,97
4 atomes d'oxigène :	400 — 12,34
	3231—100,00

L'acide anhydre est d'après cela C_{32} H_{60} O_3, et le sel d'argent se représente par C_{32} H_{60} O_3 + Ag O.

La formule de cet acide ne se distingue de celle de l'acide palmitique de FRÉMY et de STENHOUSE, et de l'acide éthalique de DUMAS, que par un équivalent d'hydrogène que le premier acide contient en moins.

Le sel de soude de ce nouvel acide cristallise dans l'alcool à l'état de petites paillettes soyeuses et très fines; il forme une bouillie transparente et épaisse lorsqu'on le dissout dans six parties d'eau.

Le sel d'argent est d'une blancheur éclatante, très léger, et, s'il est précipité à froid, un peu gélatineux; à chaud, il se sépare à l'état grenu et cristallin.

Si l'on déduit de la formule de l'acide oléique, telle que VARRENTRAPP l'a établie, les éléments de l'acide qui vient d'être décrit, on a pour reste du carbone et de l'hydrogène combinés dans la même proportion que dans le radical de l'acide acétique; en effet :

1 atome d'acide oléique : $C_{44}\ H_{78}\ O_4$
1 atome du nouvel acide : $C_{32}\ H_{60}\ O_3$

$C_{12}\ H_{18}\ O$ ou bien $3(C_4\ H_6) + O$

8 atomes d'eau, en se décomposant sous l'influence de la potasse, fournissent 8 atomes d'oxigène, de sorte qu'on a $3(C_4\ H_6) + 9\ O$, c'est-à-dire 3 atomes d'acide acétique; 8 équivalents d'hydrogène deviennent alors libres.

La formation du nouvel acide par l'acide élaïdique s'explique également d'une manière assez simple. 1 atome d'acide élaïdique et 7 atomes d'oxigène renferment les éléments de 2 atomes du nouvel acide et de 2 atomes d'acide acétique :

$$\left.\begin{array}{ll}\text{1 at. ac. élaïd.} & C_{72}\ H_{132}\ O_5 \\ \text{7 at. oxigène} & O_7\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll}\text{2 at. nouv. acide} & C_{64}\ H_{120}\ O_6 \\ \text{2 at. ac. acét.} & C_8\ H_{12}\ O_6\end{array}\right.$$

$$C_{72}\ H_{132}\ O_{12} = C_{72}\ H_{132}\ O_{12}.$$

ACIDES DE L'HUILE DE RICIN.

Acide ricinique et acide margaritique.

En décomposant le savon de l'huile de ricin par des acides minéraux ou par de l'acide tartrique, on obtient un mélange de deux acides gras, dont l'un est solide et cristallisable, tandis que l'autre est liquide.

Ce mélange est liquide à la température ordinaire, de couleur jaune-rougeâtre, inodore, et présente une saveur très âcre. Il se trouble par le repos en déposant une petite quantité d'une matière cristalline. Cette dernière, exprimée entre du papier jo-

seph et cristallisée dans l'alcool, se présente à l'état de feuillets nacrés, inodores, insipides, et ressemblant beaucoup à l'acide sébacique.

Cette substance, à laquelle Bussy et Lecanu donnent le nom d'*acide margaritique*, fond à 130°, et bout à une température plus élevée, en se décomposant.

Elle se combine avec les alcalis en donnant des sels savonneux; elle s'unit également à la magnésie en produisant une combinaison insoluble dans l'alcool.

Elle renferme, dans 100 parties, 70,50 carbone, 10,81 — 11,00—10 hydrogène et 18,69—18,50—18,60 oxigène. (Bussy et Lecanu.) Laurent exprime cette composition par la formule $C_{35} H_{62} O_6$.

On ne connalt pas la capacité de saturation de cet acide.

L'acide oléagineux et liquide, dont on a séparé l'acide margaritique, se solidifie à — 6°; c'est l'*acide ricinique;* il se combine avec les bases et produit des sels solubles dans l'alcool. Du reste, sa nature chimique n'est pas encore approfondie.

Action de l'acide nitrique sur l'huile de ricin.

En soumettant à la distillation dans une cornue munie d'un récipient un mélange d'acide nitrique et d'huile de ricin, on obtient dans le récipient un liquide aqueux qui contient de l'acide hyponitrique et un acide nouveau assez volatil, qui surnage le liquide sous forme d'une huile jaunâtre. En redistillant cet acide avec de l'eau, et en le laissant en contact avec de l'acide phosphorique fondu, on l'obtient pur et anhydre. Cet acide se présente à l'état d'une huile incolore, inflammable, et possède une odeur agréable et aromatique; il distille à 148°, et se décompose en noircissant à une température plus élevée. Tilley, qui a découvert cet acide, le nomme *acide œnanthylique*, à cause de certains rapports qu'il présente dans sa composition avec l'acide œnanthique. Par l'analyse de l'acide huileux, ce chimiste a obtenu des nombres qui s'accordent exactement avec la formule $C_{14} H_{26} O_3 + H_2 O$, ce qui représente de l'acide œnanthique, plus 1 atome d'oxigène.

L'acide œnanthylique forme avec la baryte un sel qui cristal-

lise en houppes d'un blanc nacré, et forme avec l'oxide d'éthyle un éther liquide très aromatique, qui se solidifie par un froid de — 4° C. La formule du sel de baryte est $C_{14}\ H_{26}\ O_{3} + Ba\ O$, celle de l'éther $C_{14}\ H_{26}\ O_{3} + C_{4}\ H_{10}\ O$. D'après BROMEIS, l'acide œnanthylique est identique à l'acide azoléique de LAURENT.

Le résidu dans la cornue du traitement de l'huile de ricin par l'acide nitrique, contient principalement de l'acide subérique.

Acide palmique.

Lorsqu'on met l'huile de ricin en contact avec le protonitrate de mercure ou avec l'acide hyponitrique, elle acquiert une teinte jaune doré et se prend, au bout de quelque temps, en une masse jaune, cristalline, transparente, et de l'apparence de la cire. La solidification ne se fait que fort lentement si l'on emploie un excès d'acide hyponitrique, et alors il se produit soudain un violent dégagement de chaleur et de gaz. L'huile prend, de cette manière, une consistance visqueuse et devient opaque.

Dès que l'huile s'est solidifiée par l'action de l'acide hyponitrique, on remarque un dégagement faible, mais continu de gaz azoté pur, dont le volume finit par être égal à celui de l'huile concrétée.

Si l'on fait usage de protonitrate de mercure, une partie de l'oxide mercuriel se réduit à l'état métallique, comme dans le traitement de l'huile d'olives par ce sel.

L'huile de ricin solidifiée, lavée à l'eau et dissoute dans l'alcool bouillant, fournit de la palmine en grains cristallins et confus.

A l'état de pureté, la palmine est blanche, fusible à 62°, et se concrète en une masse très friable, non cristallisable, qui a l'aspect de la cire ou plutôt d'une résine. Quand on la fait bouillir avec de l'eau, elle répand une odeur aromatique assez agréable.

A 30°, l'alcool dissout la moitié de son poids de palmine; l'éther dissout également ce corps avec facilité; l'eau, au contraire, ne le dissout guère.

Par la distillation de la palmine, on obtient une huile volatile,

ainsi qu'un acide huileux et fixe, qui forme avec la magnésie un sel soluble dans l'alcool. Dès que la moitié de la palmine a passé, le résidu se prend soudain en une masse boursoufflée, à peu près comme dans la distillation de l'huile de ricin.

Les alcalis caustiques saponifient la palmine comme les autres corps gras; il se produit alors de l'oxide de glycéryle et un acide particulier, l'*acide palmique*, qui forme avec les alcalis des combinaisons analogues aux savons ordinaires.

Pour préparer cet acide, on ajoute au savon de potasse une certaine quantité de sel marin, de manière à le séparer de l'eau. On répète cette opération une seconde fois, et on décompose ensuite le savon par de l'acide tartrique. L'acide palmique, mis en liberté, se concrète alors par le refroidissement du mélange. On le dissout, à froid, dans l'alcool, et l'on abandonne la dissolution au repos.

Si l'on prend de l'alcool bouillant, il arrive souvent qu'au lieu d'un produit cristallisé on obtient, par le refroidissement du mélange, un liquide huileux qui paraît être du palmate d'oxide d'éthyle.

L'acide palmique cristallise en aiguilles blanches et soyeuses, groupées autour d'un centre commun. Il est fusible à 50°, et se dissout avec facilité dans l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on le soumet à la distillation sèche, il dégage une odeur particulière très forte, et l'on voit passer un corps huileux qui se prend par le refroidissement en une masse butyreuse. Vers la fin de l'opération, il distille une huile empyreumatique jaune, et la cornue ne retient qu'un léger résidu de charbon.

En chauffant le produit distillé avec de l'eau, on obtient une huile volatile, ainsi qu'un résidu gras, de nature acide, et qui ne paraît être autre chose que de l'acide palmique.

L'acide palmique forme avec la soude un sel neutre et un sel acide. Le palmate d'argent constitue un précipité blanc, insoluble dans l'eau; il renferme 33,25 pour cent d'oxide d'argent.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz acide sulfureux dans l'huile de ricin, elle l'absorbe en devenant plus fluide, et se concrète au bout de quelque temps.

Ce produit est parfaitement blanc, fusible à 66°, soluble en

toutes proportions dans l'alcool, et donne, par la saponification, de l'acide palmique pur, fusible à 50°.

La formation de la palmine et de l'acide palmique par l'action de l'acide sulfureux est fort curieuse, et mérite d'être étudiée davantage.

ACIDES FORMÉS PAR L'ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES HUILES GRASSES.

L'acide sulfurique exerce sur les huiles grasses une action particulière. Lorsqu'il est en petite quantité, il se borne à en séparer l'oxide de glycéryle, en se combinant avec lui (*acide sulfoglycérique* t. I, p. 601), tandis que les acides gras qui y étaient unis sont mis en liberté. Ainsi le suif et l'axonge donnent, quand on les mélange avec la moitié de leur poids d'acide sulfurique, une combinaison rougeâtre, qui, épuisée par l'eau bouillante, laisse un mélange d'acide stéarique et d'acide oléique.

Si l'on fait agir sur les huiles grasses une plus grande quantité d'acide sulfurique, il se produit des corps fort intéressants. Frémy a étudié ceux qui se rattachent à l'huile d'olives.

Les huiles de pavot, d'amandes et d'olives peuvent être mélangées en toutes proportions avec l'acide sulfurique, quand on ajoute celui-ci par petites portions; il se produit alors des composés particuliers auxquels on donnait autrefois le nom de *savons acides*, car ils se dissolvent dans l'eau, si l'acide sulfurique y est en proportion convenable.

En faisant agir l'acide sulfurique concentré sur l'acide oléique, l'acide margarique ou l'huile d'olives, E. Frémy a obtenu une série de produits extrêmement intéressants, qu'il a soumis à une étude particulière.

L'acide oléique et l'acide sulfurique concentré se combinent directement et forment un acide double, soluble dans l'eau.

L'acide margarique se dissout dans l'acide sulfurique, sans former de combinaison stable, car l'eau l'en sépare sans qu'il ait éprouvé d'altération.

Si, au contraire, on dissout une certaine quantité d'acide margarique dans de l'acide oléique, et qu'on traite le mélange par de

l'acide sulfurique concentré, on obtient de l'acide sulfoléique et de l'acide sulfo-margarique. Ces deux substances se forment également, outre le sulfate d'oxide de glycéryle, lorsqu'on ajoute avec précaution, et par petites portions, un demi-volume d'acide sulfurique concentré à de l'huile d'olives, en ayant soin d'éviter tout échauffement; le margarate d'oxide de glycéryle et l'oléate d'oxide de glycéryle, dont se compose cette huile, éprouvent alors, de la part de l'acide sulfurique, la même altération qu'un mélange d'acide margarique et d'acide oléique. L'huile d'olives, mélangée d'acide sulfurique, se colore légèrement et devient visqueuse. Lorsqu'on l'abandonne ensuite à elle-même pendant vingt-quatre heures, et qu'au bout de ce temps on y ajoute seulement deux fois son volume d'eau froide, l'acide sulfoléique et l'acide sulfo-margarique, étant insolubles dans l'acide sulfurique étendu, se rendent, sous forme de sirop, à la surface du mélange. Le liquide inférieur est très acide et contient de l'acide sulfurique libre et du sulfate d'oxide de glycéryle.

Lorsqu'on lave le mélange d'acide sulfoléique et d'acide sulfo-margarique avec un peu d'eau, et qu'ensuite on les met en contact avec beaucoup d'eau, le tout s'y dissout. La solution possède une saveur acide et grasse, d'un arrière-goût amer; on peut la neutraliser par des alcalis, sans qu'elle en soit précipitée. Ainsi saturée, elle occasionne dans les solutions métalliques des précipités insolubles dans l'eau et un peu solubles dans l'alcool.

Jusqu'à présent on n'est pas encore parvenu à séparer l'acide sulfo-margarique de l'acide sulfoléique, mais il est probable que chacun de ces acides peut de son côté former avec les bases des sels particuliers.

Formation des acides métamargarique, hydromargaritique, hydromargarique, métoléique et hydroléique.

Lorsqu'on abandonne à elle-même la solution aqueuse du mélange d'acide sulfoléique et d'acide sulfo-margarique, elle éprouve une décomposition; celle-ci est instantanée quand on fait bouillir la solution. Cependant les produits qui se forment dans ce cas ne sont pas les mêmes que ceux que l'on obtient par une décomposition spontanée.

L'acide sulfurique se sépare alors des éléments de l'acide oléique et de l'acide margarique, et ces derniers se transforment eux-mêmes en de nouveaux acides. L'acide margarique donne de l'*acide métamargarique* et de l'*acide hydromargaritique*, et l'acide oléique de l'*acide métoléique* et de l'*acide hydroléique*.

Si l'on effectue la décomposition à la température de l'ébullition, ces quatre acides viennent surnager sous la forme d'une couche huileuse. En traitant celle-ci par de l'alcool bouillant, on en extrait une combinaison d'acide métamargarique et d'acide hydromargaritique mélangée d'acide hydroléique; l'acide métoléique reste en grande partie non dissous. Par le refroidissement de la dissolution alcoolique, la combinaison d'acide métamargarique et d'acide hydromargaritique cristallise, tandis que l'acide hydroléique reste en dissolution.

La combinaison d'acide hydromargaritique et d'acide métamargarique n'est pas décomposée par les différents véhicules; elle possède toutes les propriétés d'un acide particulier, qui forme des sels avec les bases. Frémy lui a donné par cette raison le nom univoque d'*acide hydromargarique*.

Si l'on abandonne à lui-même le mélange d'acide sulfoléique et d'acide sulfo-margarique, sans faire intervenir la chaleur, il s'en sépare bientôt un mélange d'acide métamargarique et d'acide métoléique, tandis que de l'acide hydroléique et de l'acide hydromargaritique restent en dissolution.

Quand on fait bouillir avec de l'acide sulfurique la solution de ces derniers, ils viennent se rendre, à l'état fondu, à la surface du liquide.

Pour séparer l'acide métamargarique de l'acide métoléique, on soumet le mélange à une forte pression entre des doubles de papier joseph, et on fait bouillir le résidu solide avec de l'alcool à 36° B. et bouillant. L'acide métamargarique s'y dissout facilement, tandis que l'acide métoléique n'y est soluble qu'en petite quantité. En faisant cristalliser à plusieurs reprises le produit dissous, on obtient l'acide métamargarique exempt d'acide métoléique.

On purifie ce dernier de l'acide métamargarique qu'il retient

en dissolution, en le traitant, à différentes fois, par l'alcool, et exposant le mélange à quelques degrés au-dessous de 0°.

La séparation de l'acide hydromargaritique d'avec l'acide hydroléique s'exécute encore plus facilement, car le premier ne se dissout que très peu dans l'alcool froid, tandis que l'acide hydroléique s'y dissout en toutes proportions. A cet effet, après s'être bien assuré que le mélange de ces deux acides ne dépose plus ni acide métamargarique ni d'acide métoléique, on le délaie, à froid, dans l'alcool, et on le lave avec ce liquide jusqu'à ce que la solution ne renferme plus de matière huileuse. On purifie le résidu des dernières traces d'acide hydroléique, en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool bouillant. Enfin, en ajoutant de l'eau à la solution alcoolique et exposant l'huile surnageante à une température basse, on obtient l'acide hydroléique exempt d'acide hydromargaritique.

Acide métamargarique. — Symbole : m $\overline{Mr} + 3\ aq$. — Nous avons déjà indiqué la manière dont on le prépare.

L'acide métamargarique fondu se prend par le refroidissement en aiguilles incolores, transparentes et confuses, qui présentent peu de dureté; la dissolution dans l'alcool ou dans l'éther le dépose en cristaux mamelonnés ou en feuillets micacés d'un grand éclat.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il se fige à 50° en une masse demi-transparente. Soumis à la distillation sèche, il se décompose en partie.

Avec les bases salifiables, il forme les métamargarates. Lorsqu'on le fait fondre avec de l'oxide de plomb, il perd 3 atomes d'eau, qui sont remplacés par 2 équivalents d'oxide métallique, ce qui est assez extraordinaire.

Lorsqu'on le chauffe avec un excès de lessive de potasse, on obtient une masse transparente, qui, épuisée par de l'alcool bouillant, fournit des cristaux grenus, assez durs. D'après Frémy, c'est du métamargarate acide de potasse, soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillants, et très peu soluble dans l'eau froide. La solution alcoolique rougit la teinture de tournesol; celle-ci est ramenée au bleu par l'addition de l'eau.

Si l'on traite l'acide métamargarique par un grand excès de

potasse caustique, on en retire, en épuisant la masse par de petites quantités d'alcool, un sel qui se dépose de ses dissolutions à l'état de gelée. Frémy le considère comme du métamargarate neutre.

Quand on dissout dans l'alcool le métamargarate acide de potasse, et qu'on y ajoute peu à peu de petites quantités d'eau, il se dépose de l'acide margarique pur et exempt de potasse, sous forme de paillettes nacrées.

La dissolution du même sel dans 100 parties d'eau prend, au bout de quelques jours, une réaction alcaline, et dépose du métamargarate de potasse avec excès d'acide.

La soude et l'ammoniaque se comportent avec l'acide métamargarique à peu près comme la potasse.

D'après les analyses de Frémy, l'acide métamargarique renferme :

	Acide cristallisé.	Acide combiné avec les bases.
Carbone	74,906 — 75,2	78,6 — 78,6 — 77,6
Hydrpgène	12,650 — 12,7	12,9 — 13,3 — 13,4
Oxigène	12,444 — 12,11	8,5 — 8,1 — 9,0

Dans le sel de plomb, 1 équivalent d'oxide de plomb est combiné avec 4460 acide. Dans le sel d'argent, 1 équivalent d'oxide d'argent est uni à 3644 acide; une autre analyse a donné 3403 acide.

Acide hydromargaritique. — Symbole : h $\overline{Mt}$ + 2 *aq*.

Ce sont des prismes incolores, à base rhombe, assez durs, très friables et qui ne présentent pas l'aspect des autres acides gras. Ils sont insolubles dans l'eau, très solubles au contraire dans l'alcool et l'éther; ils entrent en fusion à 68° C.

Par la distillation sèche, ils se décomposent en eau et acide métamargarique.

Les hydromargaritates à base alcaline sont solubles dans l'eau et se comportent à peu près comme les métamargarates correspondants; les autres sels formés par l'acide hydromargaritique ne se dissolvent pas dans l'eau.

D'après l'analyse de Frémy, 100 parties d'acide hydromargaritique renferment à l'état cristallisé :

	A l'état cristallisé.	En combinaison dans les sels.
Carbone	71,86	72,1 — 73,73
Hydrogène	12,22	12,3 — 12,20
Oxigène	15,92	15,6 — 14,07

Le sel d'argent renferme 27,58 oxide d'argent, ce qui donne le nombre 3809 pour l'équivalent de l'acide.

Acide hydromargarique. — Symbole : h $\overline{M}r$ + 2 *aq*.

On prépare cet acide de la manière la plus commode, en faisant fondre ensemble atomes égaux d'acide hydromargaritique et d'acide métamargarique, et faisant cristalliser le produit dans l'alcool.

Une solution alcoolique et concentrée dépose quelquefois cet acide sous forme d'aiguilles raccourcies, douées de peu d'éclat, et le plus souvent à l'état de masses hémisphériques.

Il est bien plus soluble dans l'alcool que l'acide hydromargaritique et l'acide métamargarique. Il fond à 60° et se prend, par le refroidissement, en une masse opaque, qui n'a aucune ressemblance avec les acides précédents.

Il produit avec les bases une série de sels, qui présentent à peu près les mêmes réactions que les métamargarates. Les sels à base d'alcali sont solubles dans l'eau.

L'hydromargarate de potasse cristallise de l'alcool en cristaux mamelonnés; la solution alcoolique réagit acide. Si on ajoute de l'eau à une dissolution de ce sel dans 500 parties d'alcool, il s'en sépare de l'acide hydromargarique à l'état pur.

Par la distillation sèche, l'acide hydromargarique se transforme en acide métamargarique *.

* D'après les analyses de Miller, les trois acides dont nous venons de parler renferment à l'état cristallisé :

	Acide métamargarique.	Acide hydromargaritique.	Acide hydromargarique.
Carbone	76,21 — 76,23	72,73 — 72,83	73,54 — 74,00
Hydrogène	12,86 — 12,59	12,25 — 14,32	12,30 — 11,66
Oxigène	10,93 — 11,18	15,02 — 13,82	14,16 — 14,34

L'acide hydromargaritique fond, d'après Miller, à 73° et se concrète à 51°
l'acide hydromargarique — 70° — 51°
l'acide métamargarique — 51,5° — 49°

Ces points de fusion et de solidification présentent des divergences si grandes, qu'il est permis de considérer les acides en question comme des mélanges d'acides dont le point de fusion est différent.

Acides métoléique et hydroléique.

On obtient ces deux acides comme produits de l'action de l'acide sulfurique concentrée sur l'acide oléique ou l'oléine contenue dans l'huile d'olives. Dans la préparation de l'acide métamargarique, l'acide métoléique reste en grande partie comme résidu, lorsqu'on traite le mélange de ces deux corps par de l'alcool. En faisant bouillir le résidu avec une nouvelle quantité d'alcool et exposant la dissolution à une température basse, on en sépare les dernières traces d'acide métamargarique.

Dans la préparation de l'acide hydromargaritique, l'acide hydroléique reste en dissolution dans l'alcool; on l'en sépare par une addition d'eau. Pour le purifier entièrement d'acide hydromargaritique, on le refroidit à quelques degrés au-dessous de zéro.

Acide métoléique. — Symbole : $m\overline{O}l + 2\,aq$. — C'est un liquide légèrement jaunâtre, qui se mêle en toutes proportions avec l'éther. Il est insoluble dans l'eau et très peu soluble dans l'alcool, ce qui permet de le distinguer aisément de l'acide oléique et de l'acide hydroléique.

Par la distillation sèche, il se décompose en acide carbonique et en hydrogène carboné. Quand on le chauffe avec de l'oxide de plomb, il perd 2 équivalents d'eau.

Dans les métoléates, 1 équivalent d'eau d'hydrate est remplacé, d'après Frémy, par 2 équivalents de base, ce qui est assez extraordinaire. La plupart de ces sels sont acides; ceux à base d'alcali sont solubles dans l'eau, tous les autres ne s'y dissolvent pas et s'obtiennent sous forme cristallisée.

L'acide métoléique renferme :

	A l'état isolé.	Dans le sel d'argent.
Carbone	75,8	77,2
Hydrogène	11,9	12,2
Oxigène	12,3	10,6

D'après l'analyse du sel d'argent, l'équivalent de l'acide est 4415. (Fremy.)



Acide hydroléique. — Symbole : $h\overline{O}l + 2\,aq$. — Il se présente sous la forme d'une huile peu colorée, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et l'alcool. Lorsqu'il n'est pas pur, il possède souvent une odeur légèrement aromatique.

Chauffé avec de l'oxide de plomb, il perd 2 équivalents d'eau. Les autres hydroléates renferment 2 équivalents d'oxide métallique et 1 équivalent d'eau, de sorte qu'un seul équivalent d'eau d'hydrate se trouverait remplacé dans l'acide.

L'acide hydroléique renferme en 100 parties :

	A l'état libre.	Dans les sels.
Carbone	73,9 — 74,38	75,5 — 75,33
Hydrogène	11,8 — 11,92	12,4 — 11,86
Oxigène	14,3 — 13,70	12,1 — 12,81

D'après l'analyse du sel de plomb, l'équivalent de l'acide est 11254 ; d'après celle du sel d'argent, ce nombre serait 5770.

Produits de décomposition de l'acide métoléique et de l'acide hydroléique.

Lorsqu'on distille l'acide métoléique et l'acide hydroléique, ils se décomposent en acide carbonique, en deux hydrogènes carbonés, auxquels Frémy a donné les noms d'*élaène* et d'*oléène,* et en un autre liquide oléagineux. La composition de ces deux hydrogènes carbonés est identique à celle du gaz oléfiant ; on les sépare l'un de l'autre en mettant à profit la différence de leur point d'ébullition.

Si l'on soumet le produit de la décomposition de ces acides à une nouvelle distillation à 130°, les deux hydrogènes carbonés passent tout seuls, tandis que le troisième produit oléagineux reste dans la cornue.

Pour purifier ce nouveau produit des acides qui y adhèrent, on le traite par une lessive de potasse ; après l'avoir laissé en digestion avec des fragments de chlorure de calcium, on obtient enfin un mélange pur d'oléène et d'élaène. On sépare ces deux corps par une distillation ménagée ; l'oléène bout à 55° et passe le premier, tandis que l'élaène reste dans la cornue.

Pour avoir ensuite l'élaène, on maintient le résidu, pendant

un certain temps, à une température de 100°, et on le rectifie sur des morceaux de potasse caustique; de cette manière, on enlève le troisième produit huileux que FRÉMY appelle tout simplement *huile empyreumatique.*

Oléène. — C'est un liquide incolore, éthéré, plus léger que l'eau, et d'une odeur alliacée fort pénétrante et nauséabonde. Il est inflammable et brûle avec une flamme verdâtre; il est presque insoluble dans l'eau, fort soluble au contraire dans l'alcool et l'éther. Il paraît exercer sur l'économie une action délétère; les oiseaux du moins périssent en respirant sa vapeur.

A l'état pur, il bout à 55°; la densité de sa vapeur a été trouvée par l'expérience égale à 2,875; en représentant l'atome de l'oléène par 4 volumes, la formule de ce corps serait $C_{12}\ H_{11}$.

Il se combine avec le chlore en donnant un composé liquide.

Élaène. — Ce corps est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 110°; il est plus léger que l'eau et possède une odeur pénétrante qui diffère un peu de celle de l'oléène. Il brûle avec une belle flamme blanche. L'acide sulfurique ne l'altère pas.

La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 4,488, nombre qui, pour la formule $C_{18}\ H_{20}$, correspond à 4 volumes de vapeur.

L'élaène se combine avec le chlore en dégageant de l'acide hydrochlorique; le produit est huileux et paraît avoir pour composition $C_{18}\ H_{20}\ Cl_4$. Il renferme, d'après l'analyse de FRÉMY, 55,64 carbone, 9,04 carbone et 35 chlore.

ACIDES DIVERS NON ÉTUDIÉS.

Acide chélidonique. — Cet acide a été découvert par PROBST dans les feuilles et les racines de la chélidoine (*Chelidonium majus*).

Pour le préparer, on épuise la plante desséchée par de l'eau alcalisée avec de la soude, et, après avoir sursaturé le liquide filtré par de l'acide nitrique, on précipite par du nitrate de plomb. On lave le précipité avec de l'acide nitrique étendu, et on le décompose par du sulfure de sodium; on le fait bouillir pendant

quelque temps avec le sulfure de plomb qui se forme alors, de manière à le décolorer ; on peut du reste employer également du charbon animal. On décompose par un acide l'excès de sulfure de sodium, et, après avoir évaporé le liquide filtré, on le décompose à froid par de l'acide sulfurique.

L'acide chélidonique s'obtient à l'état pur par des cristallisations répétées. Il forme de petits cristaux incolores, fort acides, inodores, non volatils et efflorescents. Il se dissout dans 166 parties d'eau à 8°, dans 709 parties d'alcool de 75 pour cent à 22°, et dans 26 parties d'eau bouillante.

La dissolution aqueuse est précipitée à chaud par un excès d'eau de chaux, de même que par les sels de plomb, de mercure et d'argent.

Les *chélidonates alcalins* sont fort solubles et cristallisables. Les sels à base de baryte de chaux et de strontiane sont fort peu solubles ; le chélidonate de magnésie se dissout dans 79 parties, celui de zinc dans 146 parties d'eau.

Le sel d'argent séché à 100° renferme 56,5 pour cent d'oxide d'argent. (PROBST.)

D'après une analyse approximative, cet acide contiendrait 38,17 carbone, 2,22 hydrogène et 59,61 oxigène, nombres qui conduisent à la formule $C_7\ H_4\ O_6$. Cette analyse demande à être vérifiée ; toutefois, il est curieux de voir que la composition de cet acide se rapproche de celle de l'acide méconique qui se rencontre dans la même famille végétale.

Le sel d'argent a donné, pour le poids atomique de l'acide chélidonique, les nombres 1068 et 1059.

Acide cahincique. — Formule : $C_8\ H_{14}\ O_4$ (?) (J. L.) — Il a été découvert par FRANÇOIS, PELLETIER et CAVENTOU, dans la racine de cahinca (*Chiococca racemosa* L., *Ch. dentifolia* et *Ch. anguifuga* Mart.). Après avoir traité la racine par l'alcool et évaporé la liqueur à siccité, on traite le résidu par l'eau bouillante et on précipite par du lait de chaux jusqu'à ce que la dissolution perde son amertume. Il se dépose alors un sel de chaux basique que l'on décompose par une solution alcoolique d'acide oxalique ; le mélange filtré dépose des cristaux d'acide cahincique.

On peut encore se procurer cet acide en précipitant la décoction aqueuse et concentrée de la racine par l'acétate de plomb basique, traitant à chaud le précipité par de l'alcool aiguisé par l'acide sulfurique et évaporant le liquide.

L'acide cahincique cristallise en petites aiguilles blanches, déliées, réunies en rosaces ; il n'a pas d'odeur. Sa saveur ne se fait pas sentir d'abord, et développe ensuite une forte amertume. Il ne s'altère pas à l'air ; il se sublime en partie par l'échauffement en laissant du charbon.

Il se dissout dans 600 parties d'eau et dans autant d'éther ; il est plus soluble dans l'alcool. Les dissolutions rougissent le tournesol.

L'acide hydrochlorique et l'acide nitrique le dissolvent aisément et le transforment, déjà à froid, en une gelée qui précipite des flocons blancs quand on l'étend d'eau. Ces flocons n'ont aucune saveur et ne se dissolvent pas dans l'eau.

L'acide sulfurique le décompose. L'acide acétique, au contraire, le dissout sans altération.

L'acide cahincique renferme 9 pour cent d'eau, que les bases remplacent dans les sels.

Les *cahincates* alcalins ne cristallisent pas ; ils se dissolvent facilement dans l'eau et l'alcool et possèdent une saveur amère. Les acides précipitent l'acide cahincique de la dissolution de ces sels.

Acide kramérique. — Cet acide a été décrit par PESCHIER. Il se rencontre dans l'extrait de ratanhia d'Amérique ; toutefois on ne le trouve pas dans toutes les racines de ratanhia (*Krameria triandra*) du commerce.

Pour le préparer, on dissout dans l'eau l'extrait de ratanhia, ou bien on épuise la racine elle-même par l'eau bouillante ; on précipite de la décoction, d'abord le tannin par la gélatine, puis l'acide gallique et la matière colorante par le sulfate de peroxide de fer, en filtrant à chaque fois ; l'excès de sel de fer est ensuite décomposé par de la chaux. Le liquide contient alors du kramérate de chaux qu'on décompose par le carbonate de potasse.

Un autre procédé consiste à saturer par du carbonate de baryte la dissolution bouillante dont le tannin a d'abord été séparé, à

décomposer le produit par de l'acide sulfurique étendu, tant qu'il se forme de précipité, et enfin à filtrer pendant que le mélange est encore chaud. Par le refroidissement on voit alors cristalliser du kramérate de baryte.

On précipite le sel de baryte ou de potasse par de l'acétate de plomb, et on extrait l'acide kramérique du précipité en le traitant par l'hydrogène sulfuré. On évapore ensuite la liqueur à consistance de sirop. L'acide kramérique se sépare alors par le repos à l'état de petits cristaux inaltérables à l'air.

Il a une saveur acide et astringente et n'est point volatil.

Les kramérates de potasse, de soude et d'ammoniaque cristallisent; le sel de baryte constitue de petits cristaux flexibles, insolubles dans l'alcool et solubles dans 600 parties d'eau bouillante. La solution de ce dernier sel n'est précipitée ni par les sulfates, ni par l'acide sulfurique ; les carbonates toutefois la précipitent.

L'acide kramérique a la propriété caractéristique d'enlever la baryte au sulfate de baryte.

Le sel de baryte basique est soluble dans 450 parties d'eau.

Acide caféique et *acide cafétannique.* — Ces deux acides ont été découverts par Runge et examinés par Pfaff.

On les obtient en décomposant une décoction de café par de l'acétate de plomb ; il se précipite alors du caféate et du cafétannate de plomb. Après en avoir séparé le plomb par l'hydrogène sulfuré, on évapore le liquide filtré à consistance de sirop, et on le mélange avec un volume égal d'alcool. L'acide caféique se sépare alors à l'état d'une poudre blanche, tandis que l'acide cafétannique demeure en dissolution. En dissolvant l'acide caféique dans l'eau, on en sépare les sels insolubles qui se sont précipités en même temps. Il paraît qu'on n'a pas encore préparé ces deux acides à l'état de pureté.

Les caféates alcalins ne cristallisent pas et possèdent une couleur brune. Le sel de chaux et le sel de baryte sont des précipités jaunes, solubles dans l'acide nitrique.

La propriété caractéristique de l'acide caféique est de répandre à la distillation sèche l'odeur aromatique du café torréfié.

L'acide cafétannique est soluble, en toutes proportions, dans l'eau et l'alcool ; c'est une espèce de tannin qui précipite en vert

les sels de fer. Il précipite en vert pistache les sels de deutoxide de cuivre ; le précipité est soluble dans l'ammoniaque. Avec les terres, il donne des combinaisons jaunâtres, insolubles dans l'eau. L'acide nitrique le transforme en acide oxalique.

Acide bolétique. — Trouvé par BRACONNOT dans le *Boletus pseudo-ignarius*. On traite le suc de cette plante, après l'avoir évaporé, par de l'alcool ; il reste alors un résidu blanc qu'on n'a qu'à dissoudre dans l'eau et précipiter par le nitrate de plomb. Le précipité, décomposé par l'acide sulfurique, fournit l'acide bolétique.

Il cristallise en aiguilles quadrilatères, incolores et possédant une saveur acide analogue à celle du tartre. Il rougit fortement le tournesol et se sublime sans s'altérer beaucoup. Il est soluble dans 20 parties d'eau de 20° et dans 45 parties d'alcool. Il précipite d'une manière complète les dissolutions de peroxide de fer.

Acide fungique. — Il existe, d'après BRACONNOT, dans la plupart des champignons ; ainsi il se trouve à l'état libre dans le *Peziza nigra ;* en combinaison avec la potasse dans *Hidnum hibridum*, *Boletus juglandis*, *Boletus pseudo-ignarius*, *Merulius cantharellus*, etc. On le prépare comme l'acide bolétique.

Il est incolore, fort acide, déliquescent et ne cristallise pas.

Acide tanacétique. — Les fleurs de tanaisie (*Tanacetum vulgare*) renferment, suivant PESCHIER, cet acide qui est soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles, et précipite les sels de baryte, de chaux, de plomb, d'argent, de zinc et de protoxide de mercure.

Acide lactucique. — L'acide particulier que PFAFF prétendait avoir trouvé dans le suc de *Lactuca virosa* n'est autre chose, suivant WALZ, que l'acide oxalique.

Acide atropique. — D'après RICHTER, cet acide se trouverait dans la belladonne (*Atropa belladonna*) en combinaison avec de l'atropine. Il l'obtint en traitant par de la potasse le résidu ammoniacal provenant de la préparation de l'atropine, décolorant par du charbon animal, et décomposant par de l'acide sulfurique étendu l'atropate de potasse ainsi obtenu ; de cette manière, il produisit un acide volatil dont il n'a, du reste, aucunement constaté la particularité.

Acide coccognidique. — Il se trouve dans les graines du *Daphne Gnidium*. On l'obtient, suivant GOEBEL, en traitant par l'eau l'extrait alcoolique, et évaporant le liquide filtré. Il cristallise en prismes quadrilatères, incolores et d'une saveur aigrelette particulière.

Acide solanique. — Il se rencontre, suivant PESCHIER, dans toutes les solanées.

Acide conique. — On l'a trouvé dans le *Conium maculatum*.

L'*Acer campestris* renferme également un acide particulier; enfin il faut aussi citer l'*acide morique* contenu dans l'écorce du mûrier blanc; l'*acide kinovique* dans le *Kina nova*; l'*acide ménispermique*, l'*acide bombycique*, etc. Tous ces corps sont fort problématiques et réclament de nouvelles recherches.

En parlant des huiles essentielles, de l'anémonine, de la saponine, etc., j'aurai l'occasion de parler de l'*acide anémonique*, de l'*acide esculique* et de plusieurs autres encore.

CORPS GRAS NEUTRES.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS GRAS NATURELS.

On comprend en général sous le nom de *corps gras neutres* une certaine classe de produits naturels qui renferment un acide organique en combinaison avec de l'oxide de glycéryle (t. I, p. 599). Ce sont des sels particuliers que l'on n'est pas encore parvenu à imiter artificiellement.

Dans l'économie animale, le tissu cellulaire en est ordinairement le siége ; dans les plantes, c'est surtout la graine, le pollen, ainsi que la partie charnue enveloppant la graine (comme dans les olives) qui renferme ces corps. Rarement on les rencontre dans la racine ; on les trouve, par exemple, dans celle de *Cyperus esculentus*.

Les huiles grasses, ainsi que les graisses solides à l'état fondu, pénètrent dans le papier et les étoffes, en les rendant diaphanes. Les taches qu'elles produisent ainsi ne disparaissent plus par le contact à l'air.

Les acides, les alcalis et les oxides métalliques les décomposent ; les premiers, en s'emparant de l'oxide de glycéryle ou bien en le détruisant ; les alcalis, en se combinant avec l'acide organique du corps gras et en mettant en liberté l'oxide de glycéryle. Ce dernier se combine alors avec l'eau et se sépare à l'état d'hydrate.

L'altération que les alcalis font subir aux corps gras était considérée autrefois comme un mode particulier de décomposition auquel on donnait le nom de *saponification*, jusqu'à ce qu'enfin CHEVREUL en éclaircit la nature par une série d'admirables expériences.

Les corps gras qui se rencontrent le plus souvent sont des combinaisons salines de l'oxide de glycéryle avec l'acide stéarique, l'acide margarique ou l'acide oléique ; ils constituent, pour la

plupart, des mélanges de ces différentes combinaisons, en proportions fort variables, et même on n'a pas encore trouvé dans la nature une seule de ces combinaisons à l'état de pureté.

Ces mélanges sont liquides ou solides, suivant l'espèce du corps gras qui y domine ; ainsi, les graisses solides à la température ordinaire sont composées en majeure partie de stéarate ou de margarate d'oxide de glycéryle : les huiles grasses, au contraire, renferment de l'oléate en plus forte dose. Pour la commodité du langage, on désigne les sels à base d'oxide de glycéryle sous le nom de *stéarine*, de *margarine*, d'*oléine*, etc., suivant qu'ils sont formés d'acide stéarique, margarique, oléique, etc.

On donne quelquefois le nom de *beurres* à certains mélanges d'huile grasse et de graisse solide.

Les corps gras sont ordinairement sans odeur ; quant à ceux qui se distinguent par une odeur particulière, Chevreul a démontré qu'elle est due à la présence d'une combinaison d'oxide de glycéryle avec un acide volatil. Ainsi, le beurre ordinaire, la graisse de bouc, l'huile de poisson renferment de l'acide butyrique, de l'acide hircique, de l'acide phocénique, etc., acides volatils dont nous avons déjà parlé plus haut (page 126).

Il est à remarquer que les graisses solides fondent, sans exception, plus facilement que l'acide ou le mélange d'acides qu'elles renferment ; elles durcissent par le froid. Lorsqu'on les exprime, après les avoir chauffées légèrement, entre des doubles de papier ou de drap, on peut en séparer beaucoup d'oléine. Elles deviennent, par ce traitement, moins onctueuses, plus dures et moins fusibles.

Les huiles grasses se comportent, à une température basse, à peu près comme les graisses solides ; elles déposent alors les composés cristallisables que l'oléine tenait en dissolution. Si on les soumet à l'action d'un froid intense, elles se solidifient ou du moins acquièrent une consistance onctueuse. En les exprimant dans cet état, on peut séparer l'oléine de la portion solide à peu près comme on débarrasse un sel cristallisé de son eau-mère ; la portion solide conserve alors son état à la température ordinaire. C'est par ce moyen, entièrement mécanique, que l'on parvient à dédoubler toutes les huiles grasses en un

composé glycérique cristallisable et en une combinaison qui reste liquide.

Les composés solides qu'on obtient ainsi fondent à diverses températures, et cela provient de ce qu'ils renferment encore de l'oléine, tantôt à l'état de simple mélange, tantôt à l'état de combinaison chimique. Ce dernier cas se présente surtout pour la partie cristallisable de l'huile d'olives, ainsi que pour la partie solide du beurre de cacao, comme Pelouze et Boudet l'ont démontré.

L'action que l'air et l'acide hyponitrique (ou le proto-nitrate de mercure) exercent sur les huiles permet de les diviser en deux classes bien distinctes.

La première classe comprend ce qu'on appelle les *huiles siccatives*; l'autre renferme les *huiles grasses proprement dites* ou *non siccatives*.

Les huiles siccatives ont la propriété d'attirer avec avidité l'oxigène de l'air et de produire ainsi des combinaisons particulières qui n'ont aucune apparence huileuse ; ces combinaisons sont au contraire solides, poisseuses, et en couches minces, transparentes; elles sont également, pour la plupart, insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

On n'observe aucune formation d'eau dans cette absorption d'oxigène par les huiles siccatives; il ne s'y dégage qu'une quantité peu considérable d'acide carbonique. Ces mêmes huiles ne se transforment pas en *élaïdine* par l'action du proto-nitrate, c'est-à-dire qu'elles ne se solidifient pas sous l'influence de ce corps.

La constitution chimique des huiles siccatives est loin d'être connue; tout ce qu'elles ont de commun avec les huiles grasses proprement dites, c'est qu'elles se saponifient comme elles par les alcalis, en donnant en même temps de la glycérine. Les savons auxquels elles donnent naissance, sont ordinairement d'une consistance onctueuse. L'acide gras que d'autres acides en séparent est huileux comme l'acide oléique; cependant il en diffère tant par sa composition que par ses propriétés. Ainsi il ne peut pas se transformer, comme l'acide oléique, en acide élaïdique; ensuite il éprouve, au contact de l'air, la même altération que l'huile siccative elle-même.

Beaucoup de ces huiles siccatives renferment en dissolution de la margarine ou de la stéarine, et l'on peut en séparer ces principes en exposant le mélange à un grand froid ; c'est d'eux que proviennent l'acide margarique et l'acide stéarique qui se trouvent dans l'acide oléagineux qu'on extrait du savon de ces huiles.

Les corps gras, tels que l'économie animale ou végétale nous les fournit, ne sont que fort rarement purs, et renferment ordinairement des fragments de tissu cellulaire, de l'albumine végétale ou du mucilage. La présence de ces matières étrangères est cause que les corps gras éprouvent au contact de l'air une décomposition particulière, par laquelle il se forme, entre autres produits, un corps volatil d'une saveur repoussante et doué de propriétés acides. Cette décomposition est connue sous le nom de *rancissement.*

Les substances étrangères dont les corps gras sont souillés exercent sur eux la même action que le ferment sur les liquides sucrés ; l'altération qu'elles éprouvent provoque la décomposition des combinaisons glycériques ; les acides gras sont alors mis en liberté, ainsi que l'oxide de glycéryle qui se sépare, tantôt sans altération, comme dans l'huile de palme, tantôt en se décomposant aussi, comme dans la plupart des autres corps gras. Les produits qui se forment par le rancissement se forment donc aux dépens des éléments de l'oxide de glycéryle et aux dépens des matières étrangères que l'oxigène de l'atmosphère altère d'abord.

Ni la stéarine, ni la margarine, ni l'oléine ne rancissent lorsqu'elles sont chimiquement pures, et les graisses en général sont donc d'autant moins sujettes à rancir qu'elles renferment moins de matières étrangères. On peut toutefois enlever le produit rance qui communique aux corps gras une odeur et une saveur si désagréables, en les épuisant par l'eau bouillante et en les traitant à froid par un peu de lessive alcaline.

Action de la chaleur sur les corps gras. — La chaleur fait éprouver aux corps gras une décomposition particulière fort caractéristique.

Lorsqu'on les maintient en ébullition, ils dégagent de l'acide carbonique, des gaz inflammables, ainsi qu'un corps volatil dont

la vapeur irrite vivement les yeux et les organes respiratoires. Ce dernier produit a reçu de BERZÉLIUS le nom d'*acroléine*. En se décomposant ainsi, les corps gras se colorent et prennent, par le refroidissement, une consistance onctueuse.

Les huiles siccatives perdent dans ces circonstances leur solubilité dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les huiles volatiles; elles s'épaississent et prennent la consistance de la térébenthine. Si on les expose à l'air, après les avoir ainsi traitées, elles s'altèrent bien plus rapidement (vernis à l'huile).

Les huiles grasses qui ont été maintenues pendant quelque temps à une température voisine de l'ébullition déposent souvent, par le refroidissement, une certaine quantité de leur acide à l'état cristallin. L'inverse se présente pour les graisses solides; ainsi quand on les a fait bouillir un peu, elles sont plus tendres après le refroidissement et fondent alors à une température plus basse.

On observe également des phénomènes fort curieux dans la distillation sèche des corps gras.

Les huiles grasses se mettent à bouillir à une température bien supérieure à la fusion du plomb; la glycérine qui n'est point volatile s'altère alors, et l'on obtient, outre les produits de sa décomposition, les acides gras devenus libres eux-mêmes, ainsi que les produits de la décomposition de ces acides. Il se développe en même temps de petites quantités de gaz acide carbonique et de gaz inflammables, ainsi que de l'acroléine.

La consistance des produits qui passent à la distillation varie suivant la durée de l'opération. Lorsque la moitié ou les deux tiers de l'huile ont passé, on a un résidu plus ou moins coloré en brun ou en noir, visqueux à chaud et se concrétant par le refroidissement. Ce résidu se dissout dans les alcalis en donnant un liquide écumeux et ne contenant ni acide margarique ni acide stéarique.

La première moitié du produit distillé présente, à la température ordinaire, la consistance du beurre; le produit final est bien plus fluide. Plus l'opération est conduite avec lenteur, c'est-à-dire plus on ménage la chaleur, plus le produit distillé est solide. Il a une odeur fort désagréable qui rappelle celle des graisses rances;

on peut l'enlever en faisant fondre le produit et en le traitant par l'eau bouillante. Celle-ci acquiert par là une réaction acide et précipite alors en blanc la solution d'acétate de plomb.

La première moitié du produit distillé se dissout parfaitement dans les alcalis aqueux, et fournit un savon solide et blanc ; les dernières portions, au contraire, donnent par les alcalis une huile incolore et volatile.

Les graisses solides donnent à la distillation les mêmes produits volatils que les huiles grasses. Les produits qui se condensent dans le récipient se concrètent à la température ordinaire ; toutefois ils sont moins solides que les matières premières ; cela dépend du reste aussi de la marche plus ou moins rapide de l'opération. Ces produits se comportent avec les alcalis comme ceux qu'on retire des huiles ; ils renferment en grande partie des acides gras, qui se trouvent mélangés d'une huile volatile non saponifiable par les alcalis. Les portions finales de la distillation renferment toujours la plus grande portion de cette huile volatile ; les premières en sont ordinairement exemptes.

Lorsqu'on soumet à la pression le produit solidifié de la distillation, on en retire une masse solide dont la quantité s'élève à environ 36-45 pour cent de la graisse employée.

On voit donc par ce qui précède que les produits de la distillation des graisses solides n'ont pas la même consistance que les produits obtenus avec les huiles ; ces dernières fournissent un produit plus solide qu'elles-mêmes, tandis que les graisses solides donnent un produit plus fluide.

Ces produits, quelle qu'en soit la source, renferment un acide solide et un acide liquide qui se rapproche de l'acide oléique par ses propriétés. L'acide solide n'est pas le même que celui qui se trouve dans les corps gras avant la distillation ; ce n'est pas de l'acide stéarique ; celui qu'on obtient avec la graisse de bœuf, de mouton ou de porc, avec l'huile d'olives, de pavot, de lin et d'amandes, n'estautre chose que l'*acide margarique* (voir page 179).

L'acide oléique et tous les corps gras qui renferment cet acide donnent, par la distillation sèche, de l'*acide sébacique* (voir page 214). Cet acide est soluble dans l'eau, cristallise fort bien, et précipite en blanc les sels de plomb. Sa production est un indice

très certain de la présence de l'acide oléique dans un corps gras. Toutefois il y a l'huile de ricin qui ne fournit pas d'acide *sébacique* par la distillation sèche.

Quant à l'*acroléine*, cette substance qui excite le larmoiement à un si haut degré, il est certain qu'elle se forme par la décomposition de la glycérine. Lorsqu'on distille de la graisse de porc ou de l'huile d'olive, et qu'on fait passer les produits volatils dans quelques flacons à moitié remplis d'eau, on trouve le plus d'acroléine dans le second et dans le troisième flacon. L'eau est couverte d'une couche oléagineuse qui renferme beaucoup de cette acroléine, et l'eau elle-même en renferme en dissolution une quantité considérable. En agitant alors l'huile surnageante avec 20 fois son volume d'eau, on en voit disparaître la majeure partie, et l'eau prend ainsi l'odeur de l'acroléine. Si l'on en sépare alors l'huile surnageante, et qu'on distille au bain-marie la solution aqueuse, il passe, bien avant le point d'ébullition de l'eau, à 52°, une substance oléagineuse qui se redissout dans l'eau, et qui possède à un haut degré l'odeur saisissante de l'acroléine.

Ce corps se distingue par la rapidité avec laquelle il absorbe l'oxigène de l'air, et acquiert une réaction acide; il ne se conserve pas même dans des vases hermétiquement fermés. Il se transforme ainsi dans une matière blanche et floconneuse qui, à l'état sec, ne ressemble en aucune façon à un corps gras; elle est sans odeur ni saveur, entièrement insoluble dans l'éther, l'eau, le sulfure de carbone, les huiles grasses, les huiles essentielles, les acides et les lessives alcalines. Ces agents ne l'altèrent point, et même la potasse en fusion l'attaque à peine.

La dissolution aqueuse de l'acroléine éprouve à la longue la même métamorphose. Récemment préparée, elle se colore en brun par la potasse. Lorsqu'on mélange de l'acroléine avec de l'éther saturé de gaz ammoniac, elle perd immédiatement son odeur caractéristique, en produisant un précipité blanc, renfermant de l'ammoniaque, et d'où l'on ne peut plus extraire l'acroléine.

A l'état de pureté, aucun des acides gras ne fournit d'acroléine par la distillation; la formation de ce corps doit donc être attribuée à la glycérine, et celle-ci lui donne effectivement nais-

sance lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur. La production de l'acroléine peut par conséquent servir de réactif pour reconnaître la présence de l'oxide de glycéryle dans les corps gras, tout comme la formation de l'acide sébacique y décèle la présence de l'acide oléique.

L'huile de ricin présente, à la distillation sèche, des caractères particuliers que nous examinerons plus tard en parlant de cette huile.

Gaz de l'huile. — Lorsqu'on fait passer la vapeur des corps gras à travers un tube incandescent, ou bien qu'on fait tomber ces corps à l'état fondu dans un vase chauffé au rouge, ils se décomposent d'une manière complète. Ils ne laissent qu'un résidu de charbon fort peu considérable, et fournissent des produits gazeux qui se liquéfient en majeure partie par le froid. Ces produits sont, d'une part, l'oxide de carbone, et, d'autre part, des combinaisons hydro-carbonées. C'est sur cette décomposition qu'est fondé l'emploi des huiles communes pour l'éclairage au gaz. En Angleterre on utilise particulièrement pour cela l'huile de poisson, ainsi que le déchet des matières grasses qui ne peut plus servir à d'autres usages. La fabrication du gaz de l'huile a été découverte et établie en Angleterre par Taylor.

L'appareil que l'on emploie à cet effet est fort simple. Il se compose d'un cylindre de fonte que l'on porte au rouge naissant, et dans lequel on fait couler l'huile ; le cylindre est rempli de pierres ou plus souvent de fragments de coke, afin de présenter plus de surface. Un tuyau fait arriver l'huile dans cet appareil ; elle se réduit en vapeurs qui traversent toute la longueur du cylindre. A l'autre extrémité du cylindre se trouve adapté un second tuyau qui conduit le gaz dans un vase rempli d'huile, afin qu'il y dépose la portion huileuse qui a échappé à l'action de la chaleur ; enfin de là il se rend dans un gazomètre d'où on le distribue suivant les besoins.

Les produits de la décomposition des matières grasses par la méthode qui vient d'être décrite varient beaucoup suivant la température. Au rouge naissant, elles donnent, en ne laissant presque pas de résidu, de l'oxide de carbone, du gaz oléfiant, des hydrogènes carbonés en vapeurs et fort volatils, du gaz des marais et de

petites quantités d'hydrogène libre ; à des températures plus élevées, on obtient plus de charbon ; la quantité du gaz oléfiant et des autres hydrogènes carbonés diminue, celle du gaz des marais augmente au contraire, de sorte que par là le pouvoir éclairant du produit s'affaiblit beaucoup.

La pesanteur spécifique du produit gazeux est en rapport inverse avec la température à laquelle on le fabrique ; ainsi elle varie entre 1,110 et 0,464. Le gaz qu'on a reconnu pour éclairer le mieux a une densité de 0,900. 100 volumes de ce gaz, soumis à la combustion, ont exigé 160 volumes d'oxigène, et étaient composés de 38 volumes condensables par le chlore (c'est-à-dire composés de gaz oléfiant ou d'autres hydrogènes carboués analogues), 46 volumes de gaz des marais, 9,5 volumes d'oxide de carbone, 3 volumes d'hydrogène et 3 volumes d'azote.

Le pouvoir éclairant du gaz de 0,900 retiré de l'huile est presque deux fois aussi grand que celui du meilleur gaz de la houille (cannel-coal) ayant une densité de 0,600 ; il est environ trois et même trois fois et demi aussi fort que le pouvoir éclairant du gaz du back-coal ordinaire.

Pour enlever les hydrogènes carbonés qui restent mélangés à l'état de vapeur avec les produits gazeux de la distillation des corps gras ou d'autres matières, on réussit fort bien, suivant Faraday, en employant de l'acide sulfurique concentré ou de l'huile d'olive ; ces liquides condensent les hydrogènes carbonés non gazeux. Dans une expérience qui avait été faite ainsi avec de l'acide sulfurique, 100 volumes de gaz de l'huile ont diminué de 22,76 volumes ; cette quantité est à défalquer des 38 volumes indiqués précédemment, pour donner le volume du gaz oléfiant.

Voici quelques données comparatives sur la production d'une même lumière par une lampe à l'huile bien construite et à niveau constant, par le gaz de la houille, et enfin par le gaz de l'huile :

Durée de l'éclairage.	Consommation.
1 heure	42 grammes d'huile.
—	106 à 110 litres de gaz de la houille.
—	28 à 30 litres de gaz de l'huile.

La consommation d'un bec ordinaire s'élève, par heure, à 138 litres pour le gaz de la houille, et à 38 litres pour celui de l'huile. Le pouvoir éclairant de la flamme d'un bec ainsi alimenté est à celui de la flamme d'une lampe d'Argant à niveau constant et qui consomme par heure 42 grammes d'huile, comme 27 est à 100. Une pareille flamme de gaz éclaire autant que 12 bougies stéariques (dont 6 à la livre), ou que 9 bougies de cire (dont 5 à la livre).

Les becs d'où sort le gaz ressemblent à ceux des lampes d'Argant ; l'ouverture qui reçoit la mèche de ces lampes est remplacée, dans les becs à gaz, par un anneau en acier percé de trous extrêmement fins.

1 kilogramme d'huile donne, en terme moyen, 830 litres de gaz. Or, puisque 42 grammes d'huile fournissent la même quantité de lumière qu'environ 29 litres de gaz de l'huile, ces 830 litres de gaz correspondent à 1202 grammes d'huile. Ainsi, il faut 1202 grammes d'huile pour produire le même effet de lumière qu'avec 1000 grammes d'huile réduite à l'état de gaz. En transformant l'huile en gaz, on aurait donc une augmentation de pouvoir éclairant dans le rapport de 1000 : 1202 ; cependant ce bénéfice ne suffit que dans très peu de localités pour couvrir les frais de fabrication, et l'on ne peut en tirer quelque avantage que lorsque les huiles pour l'éclairage à la lampe sont bien plus chères que les huiles ordinaires pour le gaz. (Voir, pour de plus amples détails, Dumas, *Traité de chimie appliquée aux arts*, tome Ier, pages 641 et suiv.)

Hydrogènes carbonés du gaz de l'huile. — Les carbures d'hydrogène dont nous venons de parler sont de nature bien différente. Des expériences faites par Faraday à Londres, et ayant pour but de comprimer le gaz de l'huile dans des gazomètres portatifs, ont amené la découverte de trois carbures bien distincts.

1000 pieds cubes de gaz de l'huile condensés au trentième de leur volume à la pression ordinaire fournissent environ 4 litres de liquides volatils. Lorsqu'on chauffe ceux-ci modérément, sans dépasser 35 ou 36°, et que l'on fait passer la vapeur dans un tube refroidi à — 18°, elle se condense en un liquide fort

mobile, qui prend de nouveau l'état gazeux au-dessus de cette température (*Carburet of hydrogen* de Faraday; *doppelt condensirter Kohlenwasserstoff* des Allemands).

Le point d'ébullition du résidu s'élève peu à peu; il monte enfin jusqu'à 120°. Pendant longtemps il se maintient entre 80 et 87°. Lorsqu'on porte le produit distillé dans un mélange réfrigérent, il se prend, en grande partie, en une masse blanche et cristalline, d'où l'on peut enlever le liquide qui y adhère par des expressions entre du papier joseph. La masse cristalline est du *benzole* à l'état de pureté (voir tome Ier, p. 259).

L'huile liquide d'où le benzole s'est déposé possède le même point d'ébullition que ce corps; mais, d'un autre côté, on peut la refroidir à — 18° sans qu'elle se concrète. A 15°,5, sa densité à l'état liquide est de 0,86; à l'état de gaz, de 2,96. Elle est nécessairement encore mélangée d'un peu de benzole, ce qui rend son analyse incertaine. Faraday obtint, à l'analyse de cette huile, de l'hydrogène et du carbone dans le rapport de 1 : 8,764. Or, puisque le benzole renferme ces éléments dans le rapport de 1 : 12, et que sa présence a dû naturellement augmenter le carbone de l'huile, il est fort probable que l'hydrogène et le carbone s'y trouvent par équivalents égaux, c'est-à-dire dans le même rapport que dans le gaz oléfiant.

Cette huile se distingue du benzole en ce que l'acide sulfurique la noircit en s'échauffant, et en séparant un liquide jaune et plus léger, qui n'est point altéré par l'acide sulfurique à la température ordinaire.

La portion qui distille à 93,3° contient l'hydrogène et le carbone dans le rapport de 1 : 9,17; celle qui passe à 98°,9, celui de 1 : 8,91, et celle qu'on recueille à 104°4, celui de 1 : 8,46.

Le produit que l'on recueille aux deux points d'ébullition extrêmes, c'est-à-dire à la plus basse température et à la plus élevée, se rapproche du gaz oléfiant par sa composition. Les produits les plus carburés s'obtiennent vers le milieu de l'opération. Du reste, tous résistent à l'action des alcalis et s'attaquent, au contraire, facilement par l'acide sulfurique.

Quant aux produits les plus volatils, Faraday a observé que

les vapeurs qui se forment entre 10 et 15° renferment une matière particulière, qui se condense en aiguilles lorsqu'on la fait arriver dans un ballon refroidi à — 18°. Ces aiguilles disparaissaient déjà à — 14° ou — 13°.

Le produit le plus volatil que l'on obtient dans la décomposition des corps gras par la chaleur rouge possède la même composition que le gaz oléfiant, mais il s'en distingue en ce qu'à la température ordinaire il renferme, à volume égal, une quantité double de carbone et d'hydrogène. (*Quadri-carburet of hydrogen* de FARADAY; *vierfach condensirter Kohlenwasserstoff* des Allemands).

A — 18°, cet hydrogène carboné est liquide, très mobile, d'une densité de 0,627 à l'état liquide, et de 1,9607 à l'état de vapeur = 4 volumes pour la formule $C_8 H_{16}$. A 0°; il est gazeux, inflammable, et brûle avec une flamme lumineuse. L'eau et les liqueurs alcalines ou acides ne l'absorbent qu'en petite quantité; l'alcool au contraire le dissout fort bien. L'huile d'olive en dissout 6 fois son volume; l'acide sulfurique presque 100 fois le sien, en s'échauffant et en noircissant beaucoup, toutefois sans dégager d'acide sulfureux; l'eau trouble le mélange sans en développer de gaz.

Le chlore se combine avec cet hydrogène carboné en donnant un produit analogue à la liqueur des Hollandais, quant aux propriétés et à la composition; cette combinaison nouvelle est d'un arrière-goût amer.

Un excès de chlore ne donne pas de sesquichlorure de carbone avec cet hydrogène carboné, mais on obtient un liquide visqueux, contenant du chlore, du carbone et de l'hydrogène.

Action des corps simples sur les corps gras. — Nous avons déjà parlé plus haut de l'action de l'oxigène sur les corps gras (page 253).

Les huiles siccatives, ainsi que les huiles grasses proprement dites, dissolvent à chaud le soufre, en s'échauffant et en dégageant ordinairement de l'hydrogène sulfuré; si l'on a effectué la dissolution à une douce chaleur, le soufre s'en sépare en partie par le refroidissement; si, au contraire, on a chauffé de manière à décomposer l'huile, on n'observe aucune séparation de soufre.

On emploie en médecine une dissolution de soufre dans l'huile de lin étendue d'essence de térébenthine ou d'anis; elle est connue sous le nom de *baume de soufre*.

Lorsqu'on traite la combinaison du soufre avec l'huile de lin par l'alcool bouillant, elle lui cède du soufre et de l'huile non altérée, en laissant une substance foncée et plus consistante. La combinaison sulfurée durcit à l'air et devient élastique en perdant sa solubilité dans l'éther. Elle éprouve la même altération lorsqu'elle se trouve dissoute dans une huile grasse. Elle blanchit à la lumière. Lorsqu'on la soumet à la distillation, elle laisse une masse noire et poreuse, contenant 44,66 soufre et 55,34 carbone, ce qui correspond à une combinaison d'environ 3 atomes de carbone pour 1 atome de soufre. La solution éthérée de cette combinaison sulfurée donne par l'évaporation des paillettes noires et brillantes. (RADIG.)

Les huiles grasses dissolvent également le sélénium à chaud. La dissolution de ce corps dans l'huile d'olive est de couleur orange lorsqu'on la place entre l'œil et la lumière; par réflexion, elle est au contraire d'un rouge pâle et opalin. A la température ordinaire, elle est onctueuse; elle se décolore au moment de se figer et ne présente aucune odeur. (BERZÉLIUS.)

Les huiles grasses dissolvent également le phosphore.

Le chlore et le brome décomposent tous les corps gras, en développant de l'acide hydrochlorique ou hydrobromique; il se produit alors des combinaisons chlorées ou bromées qui n'ont pas encore été examinées.

Quant à l'iode, il se dissout dans la plupart des huiles avec une coloration brune; cette teinte disparaît au bout de quelque temps.

Action de l'acide sulfurique sur les corps gras. (Voir plus haut, page 237.)

Action de l'acide hyponitrique sur les corps gras. — POUTET avait fait cette observation que l'huile d'olive et plusieurs autres huiles grasses se concrètent au contact du proto-nitrate acide de mercure préparé à froid, et prennent la consistance de la cire. Ce fait a été développé plus tard par BOUDET, dont les expériences ont prouvé qu'il se produit, par cette réaction, un

corps cristallisé, l'*élaïdine*, que l'on peut considérer comme une combinaison d'un acide particulier, l'*acide élaïdique* (voir plus haut, page 220), avec l'oxide de glycéryle. BOUDET a également démontré que la solidification des huiles n'est pas due au sel mercuriel, mais à l'acide hyponitrique qu'il tient en dissolution ou qui se produit au contact des huiles.

Les huiles se solidifient aussi lorsqu'on les mélange avec de l'acide nitrique fumant; c'est également à l'acide hyponitrique que ce dernier renferme qu'il faut attribuer la réaction. Cet effet se manifeste d'une manière plus ou moins rapide, suivant la quantité d'acide hyponitrique qui se trouve mélangée avec l'acide nitrique. C'est ainsi qu'un mélange de 3 parties d'acide nitrique à 38° B., avec 1 partie d'acide hyponitrique, obtenu par la distillation du nitrate de plomb, s'est comporté avec l'huile d'olive de la manière suivante :

le mélange de				s'est solidifié en
1 p. d'acide hyponit.	et	33 p.	huile d'olive	70 minutes
1	—	50	—	78 —
1	—	75	—	84 —
1	—	100	—	130 —
1	—	200	—	435 —
1	—	400	—	aucune altération.

La petite quantité d'acide hyponitrique qui est nécessaire pour solidifier l'huile d'olive, est vraiment un fait que l'on ne saurait expliquer dans l'état actuel de la science, surtout en considérant que pour d'autres huiles, pour celle de ricin par exemple, l'acide hyponitrique peut être remplacé par l'acide sulfureux.

Plusieurs autres huiles se concrètent également par l'acide hyponitrique, telles sont les huiles d'amande douce, d'acacia, de noisette et de colza; les huiles siccatives, au contraire, comme celle de lin, de chenevis, de noix, d'œillet, de faîne, n'éprouvent de la part de cet agent qu'une coloration brune sans s'altérer sensiblement; et même lorsqu'on mélange ces dernières en certaine dose aux huiles non siccatives, elles en retardent la solidification. Ainsi, 1 partie d'huile d'œillet ajoutée à un mélange de 100 parties d'huile d'olive et de 4 parties d'acide nitro-nitreux

(1 partie d'acide hyponitrique et 3 parties d'acide nitrique) en retarde la solidification de 40 minutes; une addition de 5 pour cent arrête la réaction de 90 minutes.

Le produit qui résulte de l'action de l'acide hyponitrique est de même nature pour toutes les huiles; c'est une masse solide et jaunâtre qui se couvre, au bout de quelques jours, d'une efflorescence lanugineuse. L'alcool lui enlève, à chaud, sa teinte jaune. La matière colorante que l'alcool retient en dissolution prend par les alcalis une teinte rouge foncé. Si l'on a employé de l'acide hyponitrique, cette matière ne présente aucune réaction acide; par l'emploi du proto-nitrate de mercure, elle réagit acide et renferme un sel mercuriel. Ce dernier se décompose peu à peu et se dépose à l'état métallique en communiquant au mélange une teinte grise.

On obtient l'élaïdine à l'état de pureté en exprimant entre du papier buvard la masse blanche traitée par l'alcool bouillant, dissolvant à chaud le résidu dans l'éther et refroidissant la dissolution à —0°. Au lieu de refroidir la dissolution, on peut y ajouter son volume d'alcool. L'eau-mère qui surnage les cristaux possède une teinte rouge foncé; après l'avoir décantée, on lave à froid les cristaux avec de l'éther.

L'huile d'olive et toutes les huiles qui fournissent de l'élaïdine contiennent, comme on l'admet généralement, de l'oxide de glycéryle en combinaison avec l'acide oléique et l'acide margarique; or, le produit solidifié, qui du reste est toujours de même nature, ne donne ni acide oléique ni acide margarique; il est donc évident que les éléments de ces deux acides ont pris part à la formation de l'élaïdine.

Nous avons déjà dit que l'élaïdine renferme un acide particulier en combinaison avec de l'oxide de glycéryle. En effet, lorsqu'on la décompose par des alcalis, on en sépare de l'hydrate d'oxide de glycéryle, et il se produit un élaïdate à base alcaline.

L'élaïdine renferme donc, comme principes essentiels, de l'oxide de glycéryle et de l'acide élaïdique; cependant, on y trouve encore, outre ces deux corps, une combinaison d'acide oléique avec de l'oxide de glycéryle. L'élaïdine, préparée au moyen de l'huile d'olive, renferme de la margarine; celle

que l'on produit avec l'huile d'amande douce n'en contient pas.

Lorsqu'on saponifie l'élaïdine par des alcalis, il s'en sépare de l'oxide de glycéryle, et les alcalis s'unissent alors à l'acide élaïdique, à l'acide oléique et à l'acide margarique. Il se produit une émulsion fort épaisse, dont l'acide tartrique ou sulfurique sépare, à chaud, un mélange de ces acides gras à l'état d'une huile qui se prend bientôt en une masse cristalline et fusible à 38°5; l'acide élaïdique pur fond, d'après Meyer, à 44°.

L'acide oléique peut se transformer directement en acide élaïdique par l'influence de l'acide hyponitrique; il se produit alors en même temps ce corps rougeâtre dont nous avons déjà parlé. L'acide margarique pur ne se transforme pas ainsi; lorsqu'on le dissout au contraire dans l'acide oléique, et qu'alors on y fait agir l'acide hyponitrique, ces deux acides gras disparaissent pour faire place à de l'acide élaïdique. Ce fait, du reste, n'est pas rigoureusement prouvé, et il est d'autant plus douteux que l'on sait que le dépôt qui se forme dans l'huile d'olive refroidie, et qui renferme une combinaison d'oléine et de margarine, ne se transforme qu'en partie en élaïdine; l'oléine disparaît alors seule, tandis que la margarine ne s'altère point. (Pelouze et Boudet.)

Lorsqu'on traite par des alcalis le mélange d'élaïdine et de margarine (son point de fusion se trouve entre celui de ces deux principes), et que l'on décompose par un acide minéral le mélange d'élaïdate et de margarate ainsi produit, on obtient un nouveau mélange d'acide élaïdique et d'acide margarique. Ce dernier, dissous dans l'alcool bouillant, dépose, par le refroidissement, de l'acide margarique, tandis que l'acide élaïdique reste dans les eaux-mères. (Pelouze et Boudet.)

Il est certain que l'oléine et l'acide oléique des huiles grasses non siccatives, ainsi que l'oléine de la graisse humaine et de la graisse de porc, se transforment en élaïdine et en acide élaïdique sous l'influence de l'acide hyponitrique.

La stéarine ou sa combinaison avec l'oléine, telle qu'elle se rencontre dans la partie solide du beurre de cacao, ne se transforme en élaïdine en aucune manière. (Pelouze et Boudet.)

Lorsqu'on traite la graisse de porc par l'acide hyponitrique,

elle acquiert plus de consistance, et le savon qu'elle donne alors avec les alcalis fournit un mélange d'acides gras dont le point de fusion (57 ou 58°) est bien plus élevé que celui de l'acide élaïdique. (BOUDET.)

En dissolvant l'acide stéarique dans une huile siccative, et en traitant cette solution par l'acide hyponitrique, on ne parvient pas à en retirer de l'acide élaïdique. (PELOUZE et BOUDET.)

L'élaïdine préparée avec l'huile d'olive est d'un blanc éclatant et sans cristallisation régulière; elle fond à 32° (suivant MEYER) ou à 36° (d'après BOUDET). Elle se dissout aisément dans l'éther et dans 200 parties d'alcool bouillant de 0,8978 densité. MEYER y a trouvé en centièmes :

Carbone	78,363 —	78,412
Hydrogène	12,051 —	12,006
Oxigène	9,586 —	9,582

Par la distillation sèche, elle donne des gaz inflammables, de l'acroléine, de l'acide élaïdique non altéré et de l'acide sébacique.

Le savon qu'elle donne avec les alcalis fournit, quand on le décompose par un acide, de l'acide élaïdique impur, fusible à 38°, et dont le point de fusion s'élève peu à peu à 42° par des cristallisations dans l'alcool. (MEYER, LAURENT.)

En comparant la composition de l'élaïdine avec celle de l'acide élaïdique, on remarque que le premier corps renferme plus de carbone, circonstance qui ne devrait pas avoir lieu, si l'élaïdine renfermait, comme les autres corps gras neutres, de la glycérine avec 5 atomes d'oxigène.

Lorsqu'on traite l'élaïdine par un grand excès d'acide hyponitrique, elle se liquéfie promptement; l'acide élaïdique et la glycérine qu'elle renferme éprouvent alors une nouvelle altération. A la place de ces deux corps, on trouve un acide plus oxigéné en combinaison, non pas avec de l'oxide de glycéryle, mais avec de l'ammoniaque. Les acides minéraux n'en enlèvent pas cette ammoniaque, et les alcalis ne l'expulsent que d'une manière fort lente. (PELOUZE et BOUDET.)

Nous avons déjà parlé plus haut de l'action que l'acide hyponitrique exerce sur l'huile de ricin. (Voir *Acides dérivés de l'huile de ricin*, page 233.)

Action de l'acide sulfureux sur les corps gras. (Voir *Acides dérivés de l'huile de ricin*, page 236.)

Action des oxides métalliques sur les corps gras; savons, emplâtres. — Les transformations particulières que les alcalis et l'oxide de plomb font subir aux corps gras sont connues depuis fort longtemps.

Les combinaisons que les alcalis produisent s'appellent *savons*; celles auxquelles l'oxide de plomb donne naissance portent le nom d'*emplâtres*.

La composition de ces corps n'était point connue avant CHEVREUL; on n'en avait que des notions fort vagues et inexactes, aussi tout ce que nous en savons aujourd'hui est dû à ses admirables recherches. La découverte du *principe doux des huiles* ou *glycérine* par SCHEELE est le seul fait remarquable qui ait précédé les travaux de CHEVREUL.

Cet illustre savant a fait voir que tous les corps gras renferment, pour la plus grande partie, trois principes particuliers, combinés entre eux dans une foule de proportions. Ces principes sont l'*oléine*, constamment liquide à la température ordinaire et à 0°; la *stéarine* et la *margarine*, toutes deux solides et fusibles.

Ces principes peuvent être considérés comme des combinaisons de l'oxide de glycéryle avec divers acides gras.

Lorsqu'on traite ces corps gras par une base métallique, il y a décomposition: la base s'empare de l'acide gras et met en liberté l'oxide de glycéryle, qui se sépare à l'état d'hydrate. Si la base réagissante est un alcali, le savon qu'elle produit est soluble dans l'eau.

Les savons n'ont point d'odeur; ils ne sont odorants qu'autant qu'ils sont formés par un acide gras volatil.

Lorsqu'on emploie des lessives alcalines concentrées dans la préparation des savons, ceux-ci se rendent à la surface du liquide, tandis que la glycérine demeure en dissolution. Si les lessives sont diluées, le savon produit reste également dissous dans le liquide aqueux qui se prend alors, par le refroidissement, en une masse onctueuse et filante.

On peut distinguer les savons en *savons durs* ou à *base de soude*, et en *savons mous* ou à *base de potasse.*

Les savons mous se préparent ordinairement à l'aide des huiles siccatives; pour leur donner plus de consistance, on y ajoute ordinairement du suif ou des huiles non siccatives. Ils renferment pour base de la potasse.

Les savons durs renferment de la soude, et se fabriquent ordinairement avec les huiles végétales non siccatives, ou avec les graisses solides. En Angleterre et en France, on les prépare directement avec la soude caustique et les graisses; en Allemagne, on les obtient par la double décomposition des savons de potasse à l'aide du sel marin. L'oléate et le margarate à base d'alcali constituent, en proportions variables, les savons obtenus avec les graisses végétales; dans ceux qu'on produit avec les graisses animales, on rencontre particulièrement du stéarate, du margarate et de l'oléate.

Les savons à base de soude ou de potasse sont fort solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool; lorsqu'on ajoute un excès d'eau à leur solution aqueuse, il s'y produit un précipité nacré de margarate ou de stéarate acide à base d'alcali, tandis que de l'alcali libre reste en dissolution.

La consistance des savons dépend particulièrement de la manière dont ils se comportent avec l'eau. Ainsi les savons durs perdent l'eau qu'ils renferment lorsqu'on les abandonne à l'air; ils se dissolvent dans l'eau avec lenteur sans s'y diviser. Quant aux savons mous, au contraire, on ne peut pas les sécher à l'air; ils retiennent toujours une certaine quantité d'eau, ce qui les rend mous ou gélatineux. Lorsqu'on les imprègne d'eau, ils se liquéfient et finissent par se dissoudre entièrement.

Les savons à base de potasse sont en général plus solubles dans l'eau que ceux à base de soude.

On peut considérer le stéarate de soude comme le type des savons durs; ce sel n'éprouve aucun changement sensible lorsqu'on le délaie dans 10 fois son poids d'eau. Le stéarate de potasse produit, au contraire, un mélange gélatineux et épais lorsqu'on le met en contact avec la même quantité d'eau.

L'oléate de soude est soluble dans 10 parties d'eau; l'oléate de

potasse se dissout dans 4 parties d'eau, et forme une gelée avec 2 parties de ce liquide. L'oléate de potasse attire l'eau avec tant d'avidité, que 100 parties exposées à l'air humide en absorbent 162 parties. (CHEVREUL.)

Les margarates se comportent à peu près comme les stéarates.

Ainsi, les savons sont d'autant plus mous qu'ils contiennent plus d'oléate; ils ont, au contraire, d'autant plus de dureté qu'ils renferment plus de stéarate ou de margarate.

Les savons de soude se comportent d'une manière particulière avec le sel marin ou avec une dissolution aqueuse de ce sel, à peu près comme le font les matières animales, la chair musculaire, par exemple. Ainsi ils ne sont pas pénétrés par la dissolution de sel marin lorsqu'elle est assez concentrée, et ne s'y dissolvent pas. Cette propriété caractéristique que les savons de soude présentent également avec l'acétate de potasse et avec d'autres sels, à un moindre degré toutefois, cette propriété, disons-nous, peut être considérée comme la condition principale, sinon de la formation des savons, du moins de la fabrication de ces corps. C'est d'elle que dépend la séparation de tout l'alcali libre et de la glycérine, et par conséquent l'état de pureté et d'hydratation sous lequel le savon arrive dans le commerce.

Lorsqu'on porte du savon tel qu'il se rencontre dans le commerce, et après l'avoir bien divisé, dans une solution de sel marin saturée à la température ordinaire, il surnage sans être mouillé; si l'on fait bouillir le mélange, le savon se répand en tous sens, sous forme de flocons gélatineux, sans donner d'écume. Ces flocons se rassemblent sur le liquide aqueux, et se réunissent par le refroidissement en une masse compacte d'où la solution découle comme l'eau d'un corps gras.

Lorsqu'on prend de ces flocons pendant que le mélange est encore chaud, et qu'on les laisse refroidir, ils se concrètent en une masse opaque qui, broyée entre les doigts, se divise en lamelles très fines sans s'y attacher.

Si la solution saline n'est pas saturée, c'est-à-dire si elle renferme moins de sel qu'elle n'en prend à la température ordinaire ou à l'ébullition, l'eau se partage; le savon en prend alors une cer-

taine quantité, et les flocons se répandent dans le liquide bouillant. Cependant le savon ne se dissout point par l'ébullition, lors même que l'eau ne renfermerait que $\frac{1}{100}$ de sel marin.

Lorsqu'on laisse refroidir dans le liquide même le savon qui a été chauffé avec une solution de sel marin étendue et rendue alcaline, le savon se rassemble également à la surface et se concrète en une masse dont le degré de consistance dépend de l'état de concentration de la solution saline, c'est-à-dire qu'elle dépend de l'eau que le savon a prise à la solution saline.

Quand on fait bouillir le savon pendant un certain temps avec la solution diluée de sel marin, on voit que les flocons savonneux imprégnés d'eau se gonflent si bien que le mélange prend une consistance visqueuse ; mais en les prenant sur une spatule on remarque fort bien qu'ils ne sont pas tenus en dissolution par la solution saline, car celle-ci s'en sépare et s'écoule, tandis que les flocons restent attachés à la spatule. Après le refroidissement, ces flocons restent alors onctueux et gluants, s'attachent aux doigts, et leur viscosité augmente jusqu'à un certain degré, à mesure qu'ils se chargent de plus d'eau.

En continuant à faire bouillir le mélange, on remarque bientôt qu'il change de consistance : à mesure que la solution perd de l'eau par la vaporisation, elle la reprend aux flocons, de sorte que ces derniers se divisent de moins en moins; le mélange bouillant continue à jeter de l'écume, mais les bulles d'écume prennent plus de volume.

Il arrive enfin un moment où la solution saline a atteint son point de saturation ; avant d'en venir là, elle développe de grosses bulles qui reflètent toutes les couleurs, et peu après toute l'écume disparaît. Le liquide bout alors sans se soulever ; tout le savon est ainsi transformé en une masse diaphane et plus ou moins divisée par la saumure qui se trouve interposée. En cet état, le savon et la solution saline ne se prennent plus d'eau l'un à l'autre.

On puise alors la pâte du savon et on la coule dans des *mises*; tant qu'elle est encore chaude et molle, on l'agite de manière à effectuer la séparation complète de la saumure. Le savon est alors *parfait* et se solidifie par le refroidissement, si bien qu'il cède à peine à la pression du doigt et ne présente plus aucune viscosité.

Lorsqu'on ajoute du sel marin ou une solution de sel marin à une solution concentrée de savon, le savon se sépare à l'état de grumeaux gélatineux, et il se produit un mélange qui se comporte absolument comme le savon solide qu'on a fait bouillir avec une solution étendue de sel marin.

Le carbonate de potasse et la potasse caustique agissent dans les solutions concentrées de savon tout à fait comme le sel marin, c'est-à-dire qu'ils effectuent la séparation du savon qui est entièrement insoluble dans les liquides alcalins.

Les réactions dont je viens de parler s'appliquent sans difficulté à la fabrication des savons. On fait bouillir la graisse avec la lessive caustique jusqu'à dissolution complète ; la lessive ne doit être concentrée que jusqu'à un certain degré, car il faut qu'elle contienne assez d'eau pour que le savon produit y reste en dissolution. Ainsi l'on peut, par exemple, faire bouillir des journées entières du suif avec une lessive de potasse de 1,25 densité sans qu'il se forme de savon ; si la lessive est encore plus concentrée, le suif se saponifie en partie, mais le savon ne se dissout pas dans le liquide et vient surnager à l'état d'une masse solide. Si l'on y verse alors de l'eau peu à peu, et en maintenant l'ébullition, le mélange s'épaissit subitement à une certaine époque; et, par une plus forte addition d'eau, on obtient une émulsion visqueuse (*pâte des savonniers*). Quand on chauffe davantage, cette émulsion se clarifie complétement et devient transparente comme du sirop s'il y a assez d'alcali. On peut alors la tirer en fils qui, par le refroidissement, tantôt restent transparents, tantôt deviennent opaques et gélatineux.

Il faut continuer l'ébullition ou augmenter la dose d'alcali, tant que la pâte, encore chaude et prise sur une spatule, présente en s'écoulant un aspect trouble et opalin. Lorsque l'alcali prédomine, et que néanmoins la pâte est terne, cela provient de ce que toute la matière grasse n'est pas encore décomposée ou qu'il n'y a pas assez d'eau. On s'assure aisément de l'insuffisance de la décomposition, en dissolvant dans l'eau distillée une petite quantité de la masse ; celle-ci donne alors une solution trouble. Si la solution qu'on obtient ainsi est au contraire claire et limpide, cela prouve que la saponification a été complète.

Cependant si la lessive renferme de la chaux, la pâte n'acquiert pas non plus de transparence parfaite ; dans ce cas, l'addition d'un carbonate alcalin effectue à l'instant même la clarification de la solution.

Pour séparer le savon de l'eau, de l'alcali libre et de la glycérine, on ajoute peu à peu à l'émulsion bouillante une certaine quantité de sel marin ; on attend chaque fois que le sel qu'on y a jeté se soit dissous, et l'on remarque alors que le mélange se coagule. La première addition de sel marin fait que l'émulsion prend d'abord plus de consistance ; mais elle devient plus fluide par les additions suivantes, ne se laisse plus tirer en fils, et se détache de la spatule à l'état de masses épaisses. Dès que la coagulation est complète, c'est-à-dire, dès que les flocons gélatineux qui se sont produits se séparent bien du liquide aqueux, on éloigne le feu, on attend que le savon se soit rassemblé à la surface, puis on le laisse refroidir, soit dans le liquide même, soit après l'en avoir séparé.

Le savon, tel qu'on l'obtient par une première opération, n'est pas pur ; il renferme beaucoup d'eau, de l'alcali libre, ainsi que des impuretés provenant de la lessive. Ordinairement il est plus léger que l'eau, et, par cette raison, il ne peut guère servir que dans les ménages ; il n'est pas encore propre à être livré au commerce.

On purifie le savon à l'aide d'une solution de sel marin que l'on a préalablement alcalisée.

A cet effet, on réduit de nouveau à l'état d'émulsion le savon de la première cuite à l'aide d'une lessive légèrement alcaline, et on le reprécipite par du sel marin ; cette manipulation doit être répétée plusieurs fois. Un autre procédé consiste à faire bouillir pendant quelque temps le savon de la première cuite avec une solution alcaline de sel marin ; on laisse refroidir, puis on réitère cette opération. Enfin, après l'avoir ainsi traité plusieurs fois, on rapproche la liqueur en la faisant bouillir, de manière à faire une nouvelle pâte qui puisse être coulée dans les mises.

Le sel marin qu'on ajoute à l'émulsion savonneuse produite par la potasse et les matières grasses décompose, en s'y dissolvant, le sel de potasse formé par les acides gras, et donne alors,

d'une part, du chlorure de potassium, et, d'autre part, de la soude ou du savon de soude. Le savon qu'on emploie ordinairement dans les ménages, en Allemagne, est un sel double renfermant deux bases, savoir de la potasse et de la soude.

Le changement que l'on remarque dans la consistance du mélange indique tout de suite que le sel marin effectue réellement cette décomposition.

Comme le chlorure de potassium, même à l'état de forte concentration, ne parvient pas à effectuer la séparation du savon de soude qui s'est formé, il faut évidemment ajouter encore du sel marin pour produire cet effet.

Lorsqu'on emploie la lessive de potasse pour fabriquer le savon, la première salaison exige un peu plus du double de sel marin.

Dans la préparation des savons de potasse, il faut employer, pour que le sel se sépare du savon, une lessive de potasse concentrée. Cependant on peut aussi la remplacer par de l'acétate ou du tartrate de potasse. Par un séjour prolongé à l'air, la potasse libre se carbonate et peut être facilement séparée du savon à l'acide de l'alcool.

Dans les opérations qu'on exécute en grand, la saponification de la matière grasse n'est, d'ordinaire, pas achevée dans un premier traitement; on ajoute alors de nouvelles quantités de lessives alcalines.

Lorsqu'on saponifie de l'huile d'olive ou d'autres huiles, la pâte s'attache ordinairement au fond de la chaudière et roussit; pour éviter cela, on ajoute tout d'abord à la lessive alcaline assez de sel marin pour diviser davantage le savon. Dans la fabrication du savon de ménage, on ne purifie qu'une seule fois le produit de la première cuite, et on laisse tremper le *savon parfait* dans une lessive faible et contenant un peu de sel; de cette manière, il se gonfle et prend encore 15 à 20 pour cent d'eau. On coule ensuite la pâte dans les mises, et, quand elle est refroidie, on peut la couper en *briques* avec un fil de fer.

Le savon parfait présente ordinairement une coloration bleue ou verdâtre; cela est dû en grande partie à du sulfure de fer ou de cuivre, ou bien aussi à un mélange de savon de protoxide de

fer ou de deutoxide de cuivre. Par le refroidissement de la pâte, ces matières se séparent et se rassemblent plus ou moins en divers points, de sorte qu'il en résulte ces marbrures qui caractérisent le savon parfait. On les imite quelquefois en ajoutant à la pâte du vitriol ou bien un peu de peroxide de fer.

Pour fabriquer le *savon blanc* ou *savon en table*, on liquéfie le savon parfait en le chauffant avec une lessive alcaline contenant du sel, et on le maintient ainsi dans une chaudière couverte jusqu'à ce que toutes les matières colorantes se soient déposées. Ensuite on puise la pâte et on la laisse refroidir. La séparation des matières étrangères est d'autant plus complète que le savon a pris plus d'eau, c'est-à-dire qu'il est devenu plus fluide. Or, puisqu'on ne sépare plus cette eau qui a été ainsi absorbée par le savon, il est clair que le savon blanc, à poids égal, doit avoir moins de valeur que le savon parfait. Le savon blanc renferme en effet 45 à 60 pour cent d'eau, tandis que le savon marbré n'en contient que 25 à 30 pour cent.

La fabrication des *savons mous* est extrêmement simple. Les huiles siccatives qui servent à cet usage sont maintenues en ébullition avec une lessive de potasse diluée, soit seules, soit après avoir été mélangées avec de l'huile de baleine, du suif ou avec d'autres graisses, jusqu'à ce qu'elles soient transformées en une masse qui se tire en fils longs et parfaitement transparents. Il faut surtout avoir égard au degré de concentration de la lessive ; c'est que tous les savons mous sont entièrement insolubles dans une lessive de potasse moyennement concentrée, et se séparent de leur dissolution quand on y ajoute de fortes lessives. Ainsi, lorsqu'on emploie une lessive forte en excès, l'émulsion savonneuse ne devient pas transparente, mais elle reste laiteuse ; et si l'on y ajoute, en cet état, de l'eau, l'émulsion s'épaissit et devient gélatineuse. Lorsqu'au contraire il y a trop peu d'alcali, il se produit de l'oléate de potasse acide, et ce sel s'attache alors en masses gluantes au fond de la chaudière ; l'addition d'un peu de lessive transforme ce sel acide en sel neutre. La glycérine ne se sépare pas du savon mou dans les circonstances ordinaires ; toutefois, en employant des lessives alcalines un peu fortes, on peut effectuer cette séparation.

Les savons mous qui se rencontrent dans le commerce possèdent une consistance visqueuse et épaisse, ainsi qu'une couleur verte ou d'un brun-vert. En couches minces, ils ont de la transparence et de l'éclat, et ne sont pas gras au toucher. Ils ont une odeur particulière et une réaction alcaline très forte.

Dans plusieurs localités, on ajoute du suif aux huiles avant de les saponifier ; les savons qu'on obtient alors prennent une certaine consistance grenue, par suite d'un mélange de stéarate de potasse qui est cristallin.

Chevreul et Thénard ont trouvé dans certains savons mous du commerce 39,2 à 44 parties d'acide oléique et margarique, 8,8 à 9,5 parties de potasse et 46,5 à 52 parties d'eau. Ces savons renferment toujours de la glycérine, et ceux qui ont été préparés avec de l'huile de baleine, du phocénate de potasse qui leur communique une odeur particulière.

Lorsqu'on mélange la solution d'un savon à base d'alcali avec un sel terreux ou métallique, il se produit des précipités blancs ou colorés, dans lesquels l'alcali est remplacé par un oxide terreux ou métallique.

C'est ainsi qu'avec les sels de chaux, de baryte et d'autres encore, il se produit des savons de chaux, de baryte, etc., insolubles dans l'eau. Cela rend compte de la formation de cette crême insoluble que le savon produit dans certaines eaux, lorsqu'elles renferment de la chaux ou de la magnésie.

Lorsque la chaux se trouve dissoute dans ces eaux à l'état de bicarbonate, on peut les rendre plus propres à dissoudre le savon, en y ajoutant un peu de potasse caustique ou de lait de chaux ; si les eaux renferment du sulfate de chaux ou des sels de magnésie, on peut en séparer les bases terreuses au moyen d'une addition de carbonate alcalin (lessive de cendres ou de soude).

Le savon de soude ne se dissout pas, comme je l'ai déjà dit, dans une solution concentrée de sel marin ; c'est pour cela que ce sel coagule la solution de savon. Les savons de potasse se dissolvent, à froid, dans une dissolution faible de sel marin sans se décomposer ; mais quand on opère à chaud, et surtout par l'emploi d'une solution saline concentrée, il s'effectue une décomposition : il se produit alors du savon de soude et

du chlorure de potassium, de sorte que le mélange se coagule.

Les *savons de chaux, de baryte* et *de strontiane* sont des masses blanches, pulvérulentes, peu fusibles, et insolubles dans l'eau et l'alcool.

Le *savon de magnésie*, que l'on prépare avec le sulfate de magnésie et le savon ordinaire, est blanc, gras au toucher, fusible à une douce chaleur ; refroidi après avoir été fondu, il est transparent et cassant. Il se dissout dans les huiles grasses et dans l'alcool.

Le *savon d'alumine* est blanc à l'état sec, assez tendre et flexible, fond par l'échauffement, et ne se dissout ni dans l'eau, ni dans les huiles, ni dans l'alcool.

On peut obtenir un *savon de manganèse* en décomposant une solution d'un protosel de manganèse par une solution de savon, ou bien aussi en chauffant directement du suif ou de l'huile d'olive avec du peroxide de manganèse. Dans ce dernier cas, il se dégage beaucoup d'acide carbonique par suite de la décomposition de la glycérine.

Le *savon de fer* et celui de *cuivre* se préparent avec le savon ordinaire et une solution de sulfate de protoxide de fer ou de deutoxide de cuivre. Ce sont des corps insolubles dans l'eau ; le premier est brunâtre, l'autre a une couleur verte. Ils se dissolvent tous les deux dans l'essence de térébenthine, l'éther et les huiles grasses.

Le *savon de plomb*, préparé par le savon ordinaire et un sel de plomb, est blanc, mou, flexible, visqueux à chaud, friable et diaphane par le refroidissement. En chauffant un mélange d'huile d'olive et de litharge, on obtient l'*emplâtre diapalme*.

Les sels de *mercure* et d'*argent* donnent des précipités blancs avec la solution de savon ordinaire.

HUILES GRASSES SICCATIVES.

On les obtient en exprimant tout simplement, à chaud ou à froid, la graine des plantes qui en contiennent. L'huile qu'on retire de la graine récemment cueillie est visqueuse et trouble ;

c'est pour cela qu'on laisse ordinairement la graine sans l'exprimer pendant deux et même six mois.

La plupart des huiles siccatives renferment de petites quantités de graisses solides et cristallisables ; elles ont ordinairement une couleur jaune ou brunâtre, et possèdent une odeur particulière qui varie pour chaque espèce d'huile. Elles sont moins grasses au toucher que les huiles non siccatives.

La propriété que présentent les huiles siccatives de se transformer à l'air dans des corps de la nature des résines ou des vernis est également fort variable. L'huile de lin et l'huile de noix la possèdent au plus haut degré ; c'est ce qui rend ces huiles très propres à la confection des vernis de peinture et à la préparation de l'encre d'imprimerie. Les autres huiles sont employées comme aliment ou dans l'éclairage.

Lorsqu'on imbibe d'huile de noix, de lin ou de chenevis certaines matières poreuses et combustibles, telles que du papier, des copeaux, des étoffes ou des débris végétaux, de manière que l'huile présente beaucoup de surface à l'oxigène de l'atmosphère, il en résulte une absorption d'oxigène tellement vive, qu'il se produit de la chaleur assez forte quelquefois pour enflammer ces matières.

L'huile d'œillet s'emploie dans la peinture pour délayer les couleurs blanches et d'autres couleurs très claires, car elle ne leur prend pas l'éclat ; on la blanchit à cet effet en l'exposant au soleil dans des vases plats et ouverts qui sont remplis d'eau salée et d'huile par moitiés égales. Quant à l'huile de lin, on ne parvient à la purifier que d'une manière imparfaite, par rapport à l'usage auquel on la destine, en l'agitant et en la faisant bouillir avec de l'eau salée.

La propriété que possèdent ces huiles d'attirer l'oxigène de l'air et de se dessécher en donnant des vernis solides et brillants peut varier suivant leur état de pureté : ainsi, à l'état où elles se rencontrent dans le commerce, elles renferment ordinairement en dissolution des matières étrangères, telles que du mucilage, de l'albumine végétale, etc. ; ces matières, en entourant chaque particule d'huile, les abritent du contact de l'oxigène et empêchent, ou du moins ralentissent l'oxidation de l'huile. Ce-

pendant peu à peu ces matières étrangères s'altèrent elles-mêmes par l'action de l'oxigène, et, dès que leur décomposition est arrivée à son terme, l'oxidation de l'huile s'accomplit avec rapidité. C'est ce qui explique l'observation que Saussure a faite sur l'huile de noix : ce savant a en effet remarqué que cette huile n'avait absorbé dans l'espace de huit mois que trois fois son propre volume d'oxigène, tandis que dans les dix jours d'après elle en avait pris soixante fois son volume.

L'effet de la litharge qu'on ajoute aux huiles pour qu'elles se dessèchent plus vite n'est point dû, comme on l'avait pensé, à l'oxigène de cet oxide, ni à une saponification par ce corps; mais la litharge n'agit que d'une manière mécanique en s'emparant des matières étrangères contenues dans les huiles. Ces impuretés se détruisent lorsqu'on maintient les huiles dans une légère ébullition. Ordinairement on y ajoute $^1/_{16}$ ou $^1/_{20}$ d'oxide de plomb, qui s'y dissout parfaitement et fait en sorte que le vernis qui se produit par la résinification de l'huile devient plus compacte. Si la dose d'oxide de plomb est trop forte, il y a saponification; la glycérine est alors détruite par l'effet de la chaleur et se trouve remplacée par l'oxide de plomb; il se produit ainsi une masse plus ou moins épaisse qui ne se solidifie pas, ou du moins qui ne devient solide qu'au bout d'un temps fort long. Elle renferme, en cet état, un mélange d'oléate et de margarate de plomb.

L'eau, ajoutée au mélange de litharge et d'huile, favorise et accélère la purification de l'huile, c'est-à-dire, la formation du vernis; toutefois, si la durée du contact de l'huile avec la litharge et l'eau outrepasse un certain temps, il y a encore saponification, et l'eau contient alors de la glycérine.

Le vernis préparé à chaud a toujours une teinte un peu foncée et ne peut pas être employé pour les peintures claires. On obtient rapidement un vernis excellent et très pur en mélangeant 500 grammes d'huile avec 15 grammes de litharge bien broyée, ajoutant $^1/_{16}$ du volume d'une dissolution d'acétate de plomb basique, et agitant le tout convenablement. Si l'on répète l'agitation de temps en temps, trois ou quatre fois, et qu'on laisse alors le mélange se clarifier par le repos, on obtient un vernis

d'une couleur jaune clair, et l'on remarque au fond du vase une dissolution aqueuse d'acétate de plomb tenant en suspension une grande quantité d'un limon blanc, qui renferme de l'oxide de plomb ainsi que les impuretés de l'huile. Le vernis est ordinairement un peu trouble; on le filtre alors à travers du coton, ce qui le clarifie complétement. Il tient en dissolution 3 à 5 pour cent d'oxide de plomb, et se dessèche parfaitement dans un endroit chaud en 24 heures. Quant à la solution aqueuse d'acétate de plomb, on en sépare les parties solides à l'aide du filtre; en la faisant digérer alors avec un peu de litharge, on la transforme en acétate basique, de sorte qu'on peut l'employer pour une autre opération. Pour enlever le plomb que le vernis tient dissous, on n'a qu'à l'agiter avec un peu d'acide sulfurique étendu.

L'encre des imprimeurs se prépare avec l'huile de lin ou l'huile de noix; on chauffe fortement ces huiles de manière à détruire la glycérine qu'elles renferment; les acides gras s'altèrent en même temps. On opère à feu nu dans des vases de cuivre emplis à moitié ou aux deux tiers; au commencement, il se dégage des vapeurs d'eau; à une température plus élevée, l'huile prend une teinte foncée, il s'en dégage du gaz inflammable ainsi que de l'acide carbonique; le mélange peut bien être enflammé, mais il ne continue pas à brûler quand on y a mis le feu. Lorsqu'on chauffe davantage et d'une manière soutenue, l'huile se met en mouvement et écume fortement; il s'en développe alors des gaz permanents et inflammables, ainsi que des liquides inflammables, sous forme de fumée grise que l'on peut allumer et qui brûle avec une flamme très lumineuse. Le vernis est fait lorsqu'une petite quantité de l'huile, placée sur une assiette froide, présente une consistance épaisse et se tire entre les doigts en longs fils. Dans cet état, le vernis, mélangé avec du noir de fumée, se dessèche à l'air avec facilité et promptitude. Si le vernis n'a pas été maintenu assez longtemps en ébullition, l'encre devient trop fluide, le papier s'imbibe alors de parties huileuses, et les caractères s'entourent d'un bord jaune et déteignent.

L'encre des lithographes est encore plus épaisse; on la prépare comme celle qui est destinée à l'imprimerie, seulement on

met le feu aux vapeurs qui se développent, et on laisse brûler la masse jusqu'à ce qu'elle ait la consistance voulue.

Huile de lin. — On l'extrait des semences de *Linum usitatissimum.* 100 parties de ces semences donnent 20 à 22 parties d'huile. Elle possède une odeur particulière et une couleur jaunâtre ; elle se solidifie entre — 16° et — 20° en donnant une masse jaune et onctueuse. Sa densité à 12° est de 0,9395. Elle se dissout dans 40 parties d'alcool à froid, dans 5 parties d'alcool bouillant et dans 1,6 parties d'éther.

Lorsqu'on la chauffe jusqu'au point de fusion du plomb et qu'on la laisse refroidir, elle s'épaissit à la longue, même en vases clos, en donnant une masse transparente et gélatineuse. Celle-ci se dissout mieux dans l'alcool que l'huile non bouillie, et conserve longtemps son onctuosité.

Si l'ébullition de l'huile de lin est longtemps prolongée, elle laisse un résidu noir, élastique, semblable au caoutchouc, et insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les huiles volatiles. Les alcalis ne le saponifient que difficilement en donnant des produits onctueux.

D'après de Saussure, 100 parties d'huile de lin renferment 76,01 carbone, 10,57 hydrogène et 12,64 oxigène.

Huile de noix. — Elle s'extrait du fruit de *Juglans regia.* Obtenue à froid, elle sert quelquefois dans l'économie domestique, car elle est d'un goût assez agréable ; celle qui se trouve dans le commerce est jaune, d'une odeur et d'une saveur légèrement rances. Elle se solidifie à — 27° et se comporte comme l'huile de lin.

De Saussure y a trouvé 79,77 carbone, 10,57 hydrogène et 91,12 oxigène.

Huile de chenevis. — On la fabrique surtout en Russie au moyen de la graine de chanvre (*Cannabis sativa*). Elle est jaune, d'une odeur forte et d'une saveur assez douce ; elle se solidifie à — 27°. On s'en sert comme aliment, ainsi que pour l'éclairage.

Huile d'œillet. — C'est la plus suave de toutes les huiles siccatives ; elle sert dans l'économie domestique. On l'extrait de la graine de *Papaver somniferum.* 100 parties de cette graine don-

nent, sans l'emploi de la chaleur, 30 à 35 parties d'une huile inodore et peu colorée ; à chaud, on en retire presque la moitié de son poids. Elle se mêle en toutes proportions avec l'éther, se dissout dans 25 parties d'alcool froid et dans 6 parties d'alcool bouillant.

Lorsqu'on broie 8 parties d'huile d'œillet avec une partie de chlorure de chaux, on obtient un mélange épais et savonneux, qui ne se clarifie point par le repos. L'huile d'œillet, bien agitée avec une solution de chlorure de chaux et avec de l'eau, perd sa fluidité en devenant visqueuse et gluante ; ce caractère permet de la distinguer de l'huile d'olive.

Huile de croton. — Cette huile, qu'on extrait des semences de *Croton Tiglium*, est jaune ou brunâtre, d'une odeur forte qui rappelle celle de la résine de jalap, et d'une saveur d'abord légèrement rance, puis fort âcre et persistante. Elle se dissout dans l'alcool et renferme une matière volatile, à laquelle elle doit sa vertu purgative.

Pour préparer cette huile, on passe les semences au moulin sans les monder d'abord de leur enveloppe, puis on les renferme dans une toile de coutil, et on les soumet à la presse entre deux plaques de fer échauffées. On filtre l'huile qui s'est écoulée, après l'avoir laissé déposer. Le résidu qu'on obtient ainsi donne, quand on le chauffe d'abord à 50 ou 60° avec de l'alcool, et qu'on l'exprime une seconde fois, une nouvelle quantité d'huile dont on sépare l'alcool par la distillation au bain-marie. C'est par ce procédé que SOUBEIRAN extrait de 1000 parties de semences 146 parties d'huile par la première opération, et 124 autres parties par le traitement à l'alcool.

Les graines de *Jatropha multifida* et de *Jatropha Curcas* donnent des huiles très âcres, comme l'huile de croton, et qu'on emploie aux mêmes usages.

Huile d'épurge. — Les semences d'épurge (*Euphorbia Lathyris*) donnent une huile jaunâtre et fluide, qui ressemble beaucoup à celle de croton. On l'emploie également comme purgatif ; elle est toutefois moins âcre que cette dernière.

Huile de concombre. — On extrait de la graine de concombre (*Cucurbita Pepo*, etc.) une huile jaune clair, quelquefois rou-

geâtre, assez épaisse, sans odeur, suave et d'une densité de 0,923.

Huile de poisson. — L'huile grasse que fournissent les cétacés possède une odeur particulière, désagréable, et qui est due au phocénate de glycérine. On peut lui enlever cette odeur, en grande partie, en l'agitant avec une solution de sulfate de cuivre et de sel marin, et laissant reposer, ou bien en la passant à travers du charbon, ou bien encore en la traitant par un peu de lait de chaux ou par une lessive de potasse faible. DAVIDSON prescrit, pour la désinfecter, de la traiter par une décoction d'écorce de chêne, puis de la mélanger convenablement avec une solution de chlorure de chaux, et enfin d'y ajouter un peu d'acide sulfurique étendu; on prend, à cet effet, pour 100 parties d'huile, 4 parties de chlorure de chaux que l'on dissout dans 12 parties d'eau; le tannin de l'écorce de chêne sert à séparer les matières gélatineuses. Quand l'huile se trouve mélangée avec le chlorure de chaux, elle se clarifie peu à peu et dépose une matière blanche épaisse; l'acide sulfurique, chauffé légèrement avec l'huile, en précipite la chaux qui est restée.

Toutes les espèces d'huile de poisson doivent leur odeur à une combinaison de glycérine et d'acide phocénique; cette combinaison est liquide, et, jusqu'à présent, on n'est pas parvenu à la séparer de l'oléate de glycérine. Lorsqu'on traite l'huile de poisson par l'alcool de 75°, il s'y dissout particulièrement le mélange de phocénate et d'oléate de glycérine, et ce mélange s'en sépare par le refroidissement. (CHEVREUL.)

On trouve encore dans les huiles de poisson, outre l'acide oléique et l'acide phocénique, un acide cristallisable qui n'a pas encore été examiné. L'huile de *Delphinus Globiceps* renferme en dissolution du blanc de baleine, qui s'en dépose lorsqu'on la refroidit à — 31°. (CHEVREUL.)

Une variété particulière de l'huile de poisson, l'*huile de foie de morue*, s'extrait du foie de diverses espèces de poissons appartenant au genre *Gadus* (*Gadus Morrhua, Molva* et *Callarios*). Cette huile sert en médecine. Elle est tantôt jaunâtre, tantôt brune, et d'un goût âcre fort désagréable. Lorsqu'elle est véritable, l'huile de foie de morue renferme de l'iode. On y

reconnaît la présence de ce principe en saponifiant 50 à 100 grammes d'huile avec de la potasse, neutralisant avec de l'acide sulfurique étendu et pur, séparant les acides gras de la dissolution sulfurique, et évaporant doucement cette dernière. Elle fournit ainsi des cristaux de sulfate de potasse; l'iode se trouve dans l'eau-mère; on y met alors un peu d'empois d'amidon, avec de l'eau chlorée ou de l'acide nitrique étendu.

HUILES GRASSES NON SICCATIVES.

Les huiles grasses non siccatives qu'on rencontre dans la nature présentent de l'importance en raison de leur emploi, soit comme aliments, soit comme matières éclairantes. Elles se distinguent des huiles siccatives principalement par la manière dont elles se comportent à l'air, qui les altère comme celles-ci, sans toutefois les transformer en vernis; elles s'épaississent alors et restent grasses et onctueuses sans se dessécher.

Ces mêmes huiles s'épaississent également au contact de l'acide hyponitrique, en prenant la consistance de la cire ou du suif; elles perdent cette propriété, ou du moins elles ne la présentent plus qu'à un faible degré, lorsqu'elles se trouvent falsifiées avec certaines huiles siccatives.

Les huiles non siccatives sont plus ou moins colorées, suivant le procédé qu'on emploie pour les extraire; de même elles sont d'une saveur tantôt suave, tantôt rancide. Celles qu'on extrait à chaud sont visqueuses et troubles, et s'acidifient à l'air avec rapidité, en prenant un goût et une odeur désagréables.

Pour purifier ces huiles, on peut faire usage de divers procédés; ainsi pour les huiles des différentes variétés de *Brassica* (navette, colza), que l'on emploie comme aliment, et plus particulièrement dans l'éclairage, on se sert avec avantage d'un procédé que Glower a le premier employé en 1790, et que Thénard a décrit plus tard après l'avoir perfectionné. Lorsqu'on brûle ces huiles sans les avoir purifiées, elles déposent, même dans les meilleures lampes, un charbon dur et compacte qui engorge la mèche et l'empêche de s'imbiber d'huile, de sorte que la combustion est incomplète et accompagnée de fumée.

Voici comment on purifie ces huiles : on les mélange avec 1 ou 2 centièmes de leurs poids d'acide sulfurique concentré qu'on ajoute par petites portions; elles prennent alors une teinte verte ou brun-verdâtre, et, au bout de quelque temps, elles deviennent noires. Si on maintient alors la masse en agitation, il s'en sépare des flocons noirs ou d'un brun-noir, qui se rassemblent facilement par le repos à la température ordinaire et se déposent au fond. On en éloigne ensuite l'acide sulfurique, soit en agitant l'huile avec le $\frac{1}{4}$ de son volume d'eau chaude et avec un peu de lait de chaux, soit en y faisant passer des vapeurs d'eau développées dans une chaudière. Lorsque, par le repos, l'huile s'est séparée de l'eau, ainsi que des matières colorantes entraînées par l'acide sulfurique, on lui fait traverser des matières poreuses, telles que du coton, de la mousse, du charbon de bois concassé, etc. C'est de cette manière qu'on l'obtient enfin limpide.

Dubrunfaut clarifie l'huile épurée par l'acide sulfurique, après l'avoir séparée de l'eau, en la mélangeant intimement avec le tiers de son poids de tourteau d'huile; la clarification s'opère par le repos; on utilise le dépôt pour clarifier de nouvelles quantités d'huile.

L'huile ainsi épurée se trouve en grande partie décolorée et a plus de fluidité; sa densité est moindre; elle brûle avec une flamme plus blanche et plus lumineuse ; toutefois sa combustibilité n'est pas sensiblement augmentée. D'après les expériences de Schuebler, l'huile de navette brute avait une densité de 0,9182; épurée, cette huile n'avait plus qu'une densité de 0,9121. Le rapport du temps d'écoulement avait diminué, pour l'huile épurée, de 57,8 à 55,5; ce qui prouve qu'elle était devenue plus fluide. Enfin, dans l'espace d'une heure, il s'était brûlé, de l'huile brute, 40 parties en poids, et de l'huile épurée, 43,8 parties.

La purification des huiles par l'acide sulfurique repose sur ce que cet acide éloigne le mucilage et d'autres matières parenchymateuses, soit en les rendant insolubles, soit en les carbonisant en partie; cependant il faut également attribuer cette efficacité de l'acide sulfurique à la décomposition qu'il fait éprouver à la matière grasse, à laquelle il prend la glycérine, de manière à mettre en liberté, du moins en partie, les acides gras qui y sont

unis. Lorsqu'on emploie trop d'acide sulfurique, ces acides s'altèrent eux-mêmes, l'huile devient alors trop fluide, et en même temps plus combustible, sans que son pouvoir éclairant augmente dans le même rapport.

L'huile d'olive peut être purifiée par plusieurs moyens. Lorsqu'elle doit servir pour adoucir le frottement des horloges ou de certains instruments, on l'obtient parfaitement claire et incolore, en l'abandonnant à l'air, dans un vase de plomb, à la température ordinaire; on y remarque alors, au bout de quelques jours, un dépôt blanc qui augmente tant que l'huile est encore colorée. Ordinairement on expose l'huile au soleil, après y avoir placé une plaque de plomb. L'huile ainsi blanchie renferme du plomb.

Lorsque l'huile d'olive est rance et de réaction acide, on peut lui rendre son goût suave et en général toutes les propriétés qui la caractérisent à l'état récent, en la traitant par du carbonate de soude cristallisé et réduit en poudre fine, et la lavant ensuite par de l'eau bouillante. Le meilleur moyen de la purifier consiste à la faire passer par du charbon animal convenablement lavé.

Huile d'olive.—Les fruits de l'olivier (*Olea Europaea*) fournissent une huile dont on rencontre plusieurs variétés dans le commerce. On considère comme la meilleure celle qu'on exprime à froid des fruits parfaitement mûrs et sains; elle vient particulièrement de la Toscane et du midi de la France, d'où on les expédie dans des fioles de verre très mince.

L'huile qu'on extrait des olives mûres (*huile vierge*) est jaune-verdâtre; celle qu'on exprime à chaud est d'un jaune clair. Les variétés communes s'obtiennent en délayant dans l'eau bouillante la pulpe des olives dont on a séparé l'huile vierge, ou bien aussi en laissant entrer en fermentation les olives avant de les soumettre à la presse; ces huiles communes servent particulièrement dans la fabrication des savons. Les qualités plus pures et d'un goût plus suave sont recherchées comme aliment.

L'huile d'olive se concrète à quelques degrés au-dessus de 0° en une masse butyreuse où l'on remarque des cristallisations radiées; celle qui a été exprimée à chaud renferme le plus de cette substance solide; elle en contient de 20 à 28 pour cent.

Cette matière concrète fond à 20° et se compose, suivant Pelouze et Boudet, d'une combinaison d'oléine et de margarine.

Il arrive souvent qu'on falsifie l'huile d'olive avec des huiles moins chères, et particulièrement avec celle d'œillet; mais on peut reconnaître cette fraude au moyen de l'acide hypoazotique qui solidifie l'huile d'olive, c'est-à-dire qui la transforme en élaïdine. Ainsi l'addition de $\frac{1}{10}$ d'huile d'œillet empêche l'huile d'olive de se concréter; l'acide hypoazotique la rend alors épaisse et onctueuse. Il faut cependant remarquer que cette épreuve est loin d'être rigoureuse, car elle ne fournit pas des résultats constants pour toutes les huiles d'olive, et sa réussite dépend beaucoup de la température à laquelle on opère, ainsi que de la quantité d'acide hypoazotique qu'on emploie.

Lorsque l'huile d'olive doit être employée pour le graissage des mécaniques, on peut la purifier en l'agitant avec une solution d'acétate de plomb basique, traitant l'huile clarifiée par de l'acide sulfurique dilué, lavant le mélange à l'eau bouillante, et abandonnant l'huile sur du chlorure de calcium fondu.

L'huile d'olive qui sert à fabriquer les savons est ordinairement mélangée avec $\frac{1}{8}$ d'huile de navette ou de colza; elle donne alors un savon plus mou. Si on employait l'huile d'olive sans ce mélange, on aurait un savon grenu et cristallin qui ne ferait pas un très bon usage.

Le savon en tables de Marseille renferme, suivant Thénard, 4,6 parties de soude, 50,2 parties d'acide gras et 45,2 parties d'eau. Le savon marbré contient 6 parties de soude, 64 parties d'acides gras et 30 parties d'eau.

Le savon médicinal se prépare au moyen de la lessive de soude et de l'huile d'olive, ou, suivant certains pharmacopées, avec l'huile d'amande douce. L'emplâtre de céruse s'obtient également avec l'huile d'olive et la céruse.

Huile d'amande. — Cette huile dépose à — 20 ou 24° environ le quart de son poids d'une stéarine fusible à 6 ou à 7°. Celle qu'on exprime des amandes amères, récentes ou humides, renferme de l'acide prussique et de l'hydrure de benzoïle.

L'huile d'amande donne avec les alcalis des savons mous. 500

grammes d'amandes fournissent environ 180 grammes d'huile.

Huile de fougère.—La racine de fougère mâle (*Aspidium Filix mas*) renferme une huile grasse que l'on peut en extraire au moyen de l'éther. Elle est vert brunâtre et épaisse, et possède une saveur âcre et une odeur rancide particulière. Refroidie à 0°, elle prend la consistance du beurre. Cette huile s'administre quelquefois, sous forme de pilules, pour combattre le ver solitaire. (PESCHIER.)

Huile d'œufs. — On extrait cette huile des jaunes d'œufs, en les chauffant d'abord avec précaution pour chasser l'eau qu'ils renferment; on les tient sur le feu jusqu'à ce que, l'huile commençant à s'en séparer, ils aient pris l'apparence d'une bouillie. On les soumet ensuite à la presse. Cette huile est jaune foncé, épaisse et fort suave; elle se concrète déjà à la température ordinaire. Elle se rancit très aisément et se décolore par le temps.

Huile de ricin. — Les graines du *Ricinus communis* renferment une huile grasse qu'on peut en extraire à l'aide de la presse. Cette huile est jaunâtre ou blanche, visqueuse et épaisse; elle est sans couleur et possède une odeur suave; sa densité est de 0,954. Elle se concrète lentement par le froid. Les principes gras qu'elle renferme diffèrent, par la composition, de ceux que l'on trouve dans les autres huiles grasses.

Suivant SAUSSURE, l'huile de ricin se compose de 74,18 carbone, 11,03 hydrogène et 14,79; c'est donc une des huiles grasses les plus oxigénées.

L'huile de ricin se rancit promptement en prenant une saveur âcre et mordicante qui persiste longtemps dans le palais. Elle renferme alors des acides particuliers; ces mêmes acides se produisent par la saponification de l'huile de ricin, ainsi que par la distillation sèche de cette huile; dans ce dernier cas, il se dégage en même temps une odeur particulière. Nous avons déjà parlé de ces acides. (Voir, plus haut, *Acides de l'huile de ricin*; *acide palmique*, *palmine*, etc.)

Cette huile se dessèche peu à peu à l'air. Par l'acide hyponitrique, ainsi que par la dissolution nitrique du mercure préparée à froid, elle se concrète en donnant un produit qui diffère de

l'élaïdine; cette transformation ne s'opère toutefois qu'avec lenteur. Le gaz sulfureux solidifie également l'huile de ricin.

Elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther; au moyen de la magnésie on peut lui prendre son âcreté.

On peut aisément découvrir la falsification de l'huile de ricin par une autre huile grasse : on n'a qu'à l'agiter avec un volume égal d'alcool absolu; si l'huile de ricin est pure, le tout doit se dissoudre dans ce solvant.

L'huile de ricin est fort purgative.

Huile de pied de bœuf. — Elle est épaisse et ne se concrète que par un grand froid; elle se conserve longtemps sans se rancir.

GRAISSES SOLIDES, BEURRE, SUIF, ETC.

Huile de laurier. — Les baies de laurier (*Laurus nobilis*) renferment une huile qui est d'une consistance onctueuse. Cette huile possède l'odeur aromatique des baies et une saveur amère; elle renferme une certaine quantité d'huile essentielle et se dissout aisément dans l'éther. On l'emploie en pharmacie pour préparer des onguents.

Beurre de cacao. — Pour l'extraire des fèves de cacao (*Theobroma Cacao*), on les monde d'abord de leurs enveloppes, puis on les réduit en pâte en les pilant dans un mortier chauffé; ensuite on y ajoute 1 partie d'eau bouillante pour 6 parties de cacao, et l'on mélange avec soin. Cette pâte peut alors être exprimée dans une toile, entre deux plaques de fer chaudes.

Le beurre de cacao est blanc, solide, assez cassant, fond par la chaleur de la main, et possède une saveur suave et une légère odeur de cacao. Sa densité est de 0,91. Il ne se rancit pas, se dissout dans l'éther, l'essence de térébenthine, et en petite quantité dans l'alcool chaud. Il se compose en plus grande partie d'une matière cristalline, fusible à 29°, et qui constitue une combinaison chimique d'oléine et de stéarine.

Beurre de muscade. — Les fruits du muscadier (*Myristica moschata*) fournissent une matière grasse qui se rencontre dans le commerce sous forme de tables carrées du poids de plusieurs

livres ; elle s'obtient en soumettant les muscades à la presse. Ces fruits donnent environ la moitié de leur poids de matière grasse.

Cette matière est cassante, et possède l'odeur ainsi que la saveur de l'huile essentielle de muscade. Les fragments sont bruns en dehors, et présentent intérieurement des marbrures jaunes.

Lorsqu'on traite le beurre de muscade par de l'alcool, à froid, il s'y dissout une huile essentielle, ainsi qu'une huile grasse, et il reste environ 25 à 30 centièmes d'une graisse solide et blanche. Celle-ci s'obtient, par des cristallisations réitérées dans l'éther, sous forme cristalline et nacrée ; elle fond à 31° (Playfair), et n'est point attaquée par les alcalis étendus. Elle se saponifie au contraire avec facilité lorsqu'on la fait fondre avec de la potasse hydratée. Le savon qu'on obtient ainsi donne un acide particulier, l'*acide myristique* (voir plus haut, p. 173), qui cristallise dans l'alcool en feuillets larges, brillants et fusibles à 50°. (Playfair.)

Suivant Pelouze et Boudet, la matière cristalline que l'on extrait du beurre de muscade serait de la margarine pure.

Beurre de coco. — Les noix du cocotier (*Cocos nucifera, Cocos butyracea*) renferment une graisse blanche, suave et de consistance onctueuse ; elle fond à 20° et se fige à 18° ; elle se rancit aisément et donne, avec la soude, un savon solide qui présente une odeur repoussante.

Le beurre de coco est un mélange d'une graisse liquide et d'une autre graisse solide à la température ordinaire ; suivant Pelouze et Boudet, cette dernière serait identique à l'élaïdine. (Voir plus haut, p. 172, *Acide cocinique.*)

Huile ou *beurre de palme.* — On l'extrait du brou de l'*Avoira Elaïs* ou de l'*Elaïs Guianensis*. Cette matière grasse a la consistance du saindoux ; elle est jaune rougeâtre, d'une odeur de violettes et d'une saveur suave ; elle fond à une douce chaleur en une huile jaune rougeâtre. Son point de fusion s'élève avec l'âge ; ainsi, l'huile récente fond à 27° ; l'huile âgée, entre 32 et 36°.

L'huile de palme se rancit promptement et paraît alors éprouver une décomposition particulière. Dans cet état, elle

cède à l'eau de la glycérine, et renferme de l'acide margarique et de l'acide oléique libres; sous ce rapport, elle se comporte donc comme les autres matières grasses.

Lorsqu'on enlève, au moyen de la presse, l'huile liquide qu'elle contient, et qu'on la traite ensuite par l'alcool bouillant, l'huile de palme laisse environ les $^{7}/_{8}$ de son poids d'une graisse solide et peu soluble, que l'on peut obtenir pure et incolore, en la faisant cristalliser dans l'éther et en l'exprimant à diverses reprises. Cette graisse solide fond à 50° et donne, par la saponification, de la glycérine et du palmitate de potasse, exempt d'oléate et de stéarate; l'acide que renferme le savon ainsi obtenu fond à 60°. (Voir plus haut, p. 176, *Acide palmitique*.)

L'huile de palme renferme également une matière colorante orange, que l'on peut détruire, soit en exposant l'huile au soleil, soit en la traitant, à l'état de fusion, par 4 centièmes d'acide sulfurique, soit enfin au moyen du chlore.

On emploie l'huile de palme brute dans la fabrication des savons. Elle leur communique son odeur; on augmente ordinairement la consistance de ces savons, en ajoutant à l'huile du suif ou de la résine.

Beurre de Galam. — On le confond souvent avec l'huile de palme; il provient du *Bassia butyracea*, arbre de la famille des sapotées. Il possède la consistance du beurre de vache; son odeur et sa saveur rappellent celles du beurre de cacao; il fond et se fige à 21 ou 22°, et ne se dissout que fort peu dans l'alcool; il se rancit comme l'huile de palme. Il est d'une couleur blanc rougeâtre.

Le *Vateria indica* fournit également une graisse jaunâtre, solide, légèrement odorante et d'une densité de 0,9265. Cette matière grasse fond à 36,5° et se dissout difficilement dans l'alcool de 82 centièmes.

Suif. — Cette substance grasse se trouve autour des reins et près des viscères mobiles du bœuf, du mouton, du bouc et du cerf. A la température ordinaire, elle est de consistance solide; le suif de mouton et de cerf est un peu plus ferme que celui de bœuf.

Le suif doit son odeur à une huile particulière à laquelle CHEVREUL a donné le nom de *hircine*, et qui fournit, par la saponi-

fication, un acide gras particulier que nous avons déjà décrit plus haut sous le nom d'*acide hircique* (p. 131). Il est composé aux $^3/_4$ d'une graisse solide qui se rancit peu à peu à l'air en jaunissant.

On blanchit le suif à l'aide de l'hypochlorite de chaux ou de magnésie et de l'acide sulfurique étendu. Pour blanchir 100 parties de suif, on dissout 2 à 4 parties d'hypochlorite de chaux dans 4 à 8 fois leur poids d'eau, on mélange cette dissolution avec le suif, pendant qu'on le chauffe, et on y ajoute une quantité convenable d'acide sulfurique pour effectuer la décomposition.

Le suif forme avec la soude des savons fermes et durs.

Graisse de moelle de bœuf. — Elle est blanc jaunâtre, assez dure et cassante; elle fond par la chaleur de la main, possède une odeur particulière et une saveur suave.

Beurre. — Lorsqu'on bat la crème du lait, le beurre s'en sépare en s'agglomérant peu à peu. Il est mou, blanc ou jaunâtre, et possède une odeur agréable. Cette odeur est due à la *butyrine*, principe gras qui donne, par la saponification, l'*acide butyrique*. (Voir page 128.) Il renferme en outre du caséum et de l'eau, qu'on peut en séparer par la fusion.

Le beurre fondu se compose, suivant Chevreul, d'un corps gras cristallisable qui renferme, d'après Bromeis, de l'acide margarique (sans acide stéarique), ainsi que de l'oléine et de la butyrine (caprine, caproïne), en proportions variables. Il contient aussi une matière colorante jaune et une substance volatile aromatique. A l'aide de l'alcool, on peut en partie séparer la butyrine d'avec l'oléine qui s'y dissout plus aisément. La butyrine a l'odeur et la saveur du beurre, et s'acidifie promptement.

Le beurre se rancit aisément; il se conserve bien mieux s'il a été d'abord fondu.

On peut corriger le beurre rance en le traitant à plusieurs reprises par l'eau bouillante.

Pour conserver le beurre, on le sale ou on le fond. Il se conserve très bien aussi dans le sirop de sucre.

Lorsqu'on laisse refroidir bien lentement du beurrre fondu, il s'en sépare une grande quantité de cristaux grenus, confus, groupés concentriquement, et qui se trouvent baigués par une graisse liquide et jaune.

Quand on verse du beurre fondu dans de l'eau très froide, il acquiert l'aspect et les propriétés du beurre ordinaire.

Graisse de porc (axonge, saindoux). — Elle est blanche, molle, fade et presque inodore. Elle renferme 38 parties de matière solide et 62 parties de graisse liquide ; cependant ces proportions peuvent varier. Elle se rancit rapidement.

La *graisse de cheval* est presque liquide à la température ordinaire et a une odeur désagréable ; la *graisse de lièvre* est jaune ou rougeâtre, onctueuse, et se comporte comme une huile siccative ; la *graisse d'oie* présente également une consistance semi-fluide, et partage beaucoup de propriétés avec les graisses précédentes.

Huile de dauphin et *huile de marsouin*. — L'huile de dauphin (*Delphinus Globiceps*) donne, quand on l'expose à l'action du froid, une graisse solide et une huile liquide. Cette dernière paraît être formée d'oléine, de margarine et de phocénine. La matière grasse solide est identique à la cétine.

L'huile de marsouin (*Delphinus Phocœna*) se comporte de la même manière. (Voir plus haut, p. 132, *Acide phocénique.*)

Blanc de baleine (spermacéti). — Cette matière remplit les vastes cavités de la tête du *Physeter macrocephalus*, du *Tursio microps* et *orthodon*, ainsi que du *Delphinus edentulus*. Elle se trouve en dissolution dans une huile particulière et s'en sépare, après la mort de l'animal, sous forme cristalline. On la purifie de l'huile qui y adhère, à l'aide de la potasse caustique.

Le blanc de baleine a une densité de 0,940, fond entre 44 et 45°, est sans odeur ni saveur, et n'exerce pas d'action sur les couleurs végétales. Il est composé en majeure partie de cétine, imprégnée d'une huile incolore ou jaunâtre que l'alcool froid dissout facilement. Ses propriétés sont du reste les mêmes que celles de la cétine.

Cétine (margarate et oléate d'oxide de cétyle). — Ce principe se rencontre dans le blanc de baleine et dans l'huile de dauphin. Pour le préparer, on épuise par de l'alcool bouillant de 0,816 le blanc de baleine réduit en poudre fine, jusqu'à ce que le liquide, séparé du résidu par filtration, ne renferme plus de matière huileuse. La portion non dissoute constitue la cétine pure.

Elle cristallise de la solution alcoolique, saturée à chaud, en paillettes nacrées, sans saveur ni odeur, fond à 49° (celle qu'on retire de l'huile de dauphin, à 45°), et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline et radiée qui est assez dure et moins grasse au toucher que le blanc de baleine. A 360° elle se volatilise sans altération. 100 parties d'alcool bouillant de 0,821 densité dissolvent 2,5 parties de cétine, qui se reprécipite en majeure partie par le refroidissement. Elle est plus soluble dans l'alcool anhydre; l'éther la dissout également; de même, l'esprit de bois, l'essence de térébenthine et les huiles grasses.

Soumise à la distillation sèche, elle se décompose en partie, en donnant des gaz inflammables et 90 pour cent d'une masse qui fond à 23° 5 et contient de l'acide margarique, de l'acide oléique, de la cétine non altérée, une huile insoluble dans la potasse et l'alcool, ainsi qu'une matière brune, mais point d'éthal (BUSSY et LECANU).

Les alcalis caustiques décomposent la cétine, et cela surtout en présence d'un margarate alcalin; d'un côté, il se forme alors du margarate et de l'oléate à base d'alcali, et de l'autre il se sépare de l'éthal (voir t. I, p. 588, *hydrate d'oxide de cétyle*). 100 parties de cétine donnent 40,64 parties d'éthal et 60,96 d'un mélange d'acide oléique et d'acide margarique, fusible à 44 ou à 43°; CHEVREUL le considère, d'après ce point de fusion, comme un mélange de 31, 6 acide margarique et 29,3 acide oléique.

Les acides se comportent avec la cétine comme avec la stéarine et les autres corps gras.

CHEVREUL a trouvé dans 100 parties de cétine :

Carbone	81,6
Hydrogène	12,8
Oxigène	5,6

D'après la formule établie par DUMAS, ce corps renfermerait 2 atomes d'acide margarique, 1 atome d'acide oléique et 3 atomes d'oxide de cétyle $C_{32}\,H_{66}\,O$. Une pareille composition s'écarte de celle des autres sels formés par l'acide margarique et l'acide oléique, car ces deux acides saturent ensemble 4 atomes de base, tandis que la cétine ne renferme que 3 atomes d'oxide de cétyle;

il leur manque donc les éléments de 1 atome d'eau. Du reste, comme on ne sait pas si les acides qu'on admet dans la cétine sont réellement l'acide oléique et l'acide margarique, chose que le point de fusion du mélange ne peut point décider, la constitution de la cétine reste encore douteuse.

CORPS GRAS NON-SAPONIFIABLES.

Cholestérine, ambréine, castorine.

Cholestérine. — Ce principe se rencontre chez les animaux dans le sang et dans le cerveau, et plus particulièrement dans la bile, dont elle se sépare, par l'effet de certaines affections morbides, à l'état de concrétions pierreuses.

Ces calculs biliaires se distinguent des calculs qui se déposent dans la vessie, par leur texture cristalline, leur fusibilité, ainsi que par la facilité avec laquelle ils se dissolvent dans l'éther et l'alcool. Le sérum du sang desséché et les jaunes d'œufs fournissent également de la cholestérine lorsqu'on les épuise par de l'éther.

On l'obtient à l'état de pureté en traitant par l'alcool bouillant les calculs biliaires réduits en poudre. Par le refroidissement de la solution, la cholestérine se prend en lamelles transparentes. On enlève les acides gras dont elle est mélangée, en la traitant par une lessive de potasse.

La cholestérine se présente sous forme de lamelles nacrées, assez larges, insipides, incolores, plus légères que l'eau, et qui fondent à 137° en un liquide incolore ; ce dernier se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, feuilletée, très friable, et qui devient fort électrique par le frottement.

Soumise à la distillation à l'abri de l'air, la cholestérine passe sans altération ; si on la chauffe rapidement, on remarque qu'elle laisse un résidu altéré (KUEHN). Les vapeurs sont inflammables et brûlent avec une flamme fuligineuse.

1 partie de cholestérine se dissout dans 9 parties d'alcool bouillant de 0,84, et dans 5,54 parties d'alcool de 0,816. A froid, elle est plus soluble dans l'alcool ; les cristaux qui se déposent de la dissolution alcoolique perdent 5,1 ou 5,2 centièmes de leur

poids sans perdre leur éclat. La cholestérine se dissout également dans 12 parties d'éther froid et dans 22 parties d'éther bouillant. Enfin, elle est soluble dans l'esprit de bois et ne se dissout que très mal dans l'essence de térébenthine.

L'acide sulfurique concentré décompose la cholestérine ; l'acide nitrique la transforme, à chaud, en *acide cholestérique*.

La cholestérine se distingue des autres corps gras, en ce que les alcalis caustiques ne la saponifient point. Comme elle ne forme aucune espèce de combinaison avec les alcalis, il serait curieux de rechercher sous quelle forme elle se trouve dans le sérum du sang et dans la bile, c'est-à-dire dans des liquides aqueux. L'observation de WAGNER, d'après laquelle une solution aqueuse de 4 parties de savon dissoudrait complétement 1 partie de cholestérine, pourrait fournir la clef de ce problème.

Voici la composition de la cholestérine, d'après plusieurs chimistes :

	CHEVREUL.	COUERBE.	MARCHAND.		PAYEN.*	
Carb.	— 85,095	— 84,895	— 84,86	— 84,90	— 85,09	— 85,06
Hydr.	— 11,880	— 12,099	— 12,05	— 12,00	— 11,85	— 11,89
Oxigène	— 3,025	— 3,006	— 3,09	— 3,10	— 3,06	— 3,05

On peut déduire de ces résultats deux formules : C_{38} H_{66} O et C_{38} H_{64} O.

La détermination de l'équivalent de la cholestérine peut, seule, décider laquelle de ces deux expressions doit être admise. D'après la première formule il y aurait eu une légère perte sur le carbone; suivant l'autre, au contraire, un faible excès, comme dans la combustion de toutes les matières bien carbonées.

Acide cholestérique. — Le produit de l'action de l'acide nitrique sur la cholestérine a été découvert par PELLETIER et CAVENTOU. Pour le préparer, on chauffe la cholestérine avec de l'acide nitrique moyennement concentré, tant qu'il y a réaction. Le liquide acide, décanté encore chaud, dépose par le refroidissement, et quand on l'étend d'eau, des cristaux qu'on purifie par des dissolutions réitérées dans l'alcool.

* Ces analyses, ainsi que les deux formules, ont été calculées d'après le poids atomique du carbone 76,5.

L'acide cholestérique forme des aiguilles légèrement jaunâtres, insipides, plus légères que l'eau. fusibles à 58°, et rougissant le tournesol. La chaleur les décompose. Il est peu soluble dans l'eau, se dissout au contraire aisément dans l'éther, l'alcool, les huiles grasses et les huiles essentielles.

Il donne avec les bases des sels rouges; ceux à base d'alcali sont solubles, les autres sont peu solubles et même insolubles.

Cet acide a donné à l'analyse 51,9 carbone, 7,1 hydrogène, 8,5 azote et 32,4 oxigène (Pelletier et Caventou); il renferme par conséquent les éléments de l'acide nitrique.

Ambréine. — C'est le principe essentiel de l'*ambre gris*. Pour l'en extraire, on opère comme dans la préparation de la cholestérine au moyen des calculs biliaires.

L'ambréine est blanche, nacrée, inodore à l'état pur, fusible à 30° (Pelletier et Caventou; suivant John, à 37°). Elle se décompose en partie par la distillation sèche; elle se dissout dans l'alcool aussi bien à chaud qu'à froid, et cristallise par l'évaporation de la solution. Elle se dissout également dans l'éther, les huiles grasses et les huiles essentielles. Les alcalis caustiques ne la saponifient pas.

Pelletier et Caventou y ont trouvé 83,37 carbone, 13,62 hydrogène et 3,31 oxigène.

Acide ambréique. — Pelletier et Caventou ont obtenu cet acide en traitant l'ambréine par l'acide nitrique. On le prépare de la manière suivante : dès qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes par l'ébullition de l'ambréine avec l'acide nitrique, on évapore le liquide, on lave le résidu avec de l'eau, puis on le fait bouillir avec de l'eau et du carbonate de plomb; on enlève le nitrate de plomb par des lavages à l'eau, et enfin on traite le résidu par de l'alcool bouillant qui dissout l'acide ambréique et le dépose, par l'évaporation, sous forme de tablettes jaunâtres.

Cet acide est insipide, d'une odeur faible, très peu soluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool et l'éther; il rougit le tournesol, fond à 100°, et donne avec les alcalis des sels fort solubles, et avec les autres bases des sels jaunes insolubles ou peu solubles.

Suivant Pelletier, l'acide ambréique renferme 54,93 carbone, 7,01 hydrogène, 4,71 azote, 33,75 oxigène; son poids atomique est égal à 1807,92.

Castorine. — Ce principe entre dans la composition du *castoréum*. Une dissolution de castoréum dans 6 parties d'alcool, saturée à chaud, dépose par le refroidissement de la matière grasse ordinaire; la liqueur mère fournit par l'évaporation lente des cristaux de castorine. Lorsqu'elle a été purifiée par plusieurs cristallisations, cette matière forme des aiguilles quadrilatères, déliées et transparentes, qui possèdent à un faible degré l'odeur et la saveur du castoréum.

Elle fond dans l'eau bouillante et se prend par le refroidissement en une masse dure et diaphane qui se laisse pulvériser. Elle paraît se volatiliser avec les vapeurs de l'eau. L'alcool la dissout assez mal, la dissolution saturée se coagule par le refroidissement. L'éther dissout fort bien la castorine; les huiles volatiles ne la dissolvent qu'à chaud.

Elle se dissout également dans l'acide sulfurique étendu et bouillant, et s'en précipite par le refroidissement à l'état cristallisé; de même, elle se dissout sans altération dans l'acide acétique concentré et dans les alcalis caustiques.

D'après Brandes, la castorine donnerait avec l'acide nitrique un produit acide analogue à l'acide ambréique.

Cire.

La cire est très répandue dans la nature; on rencontre du moins des matières qui lui ressemblent dans beaucoup de plantes et notamment dans le pollen. Les abeilles construisent avec elle leurs cellules; toutefois, on ne saurait affirmer si ces insectes la préparent eux-mêmes avec les aliments, le sucre, par exemple, dont elles se nourrissent.

Lorsqu'on fait fondre dans l'eau les cellules des abeilles, on obtient une cire de couleur citrine et douée d'une odeur particulière; elle est dure et se pétrit aisément à une douce chaleur; elle est plus légère que l'eau froide, plus pesante que l'eau chaude, ne conduit pas l'électricité, et fond à 62 ou 63° C. Elle perd en partie son odeur et blanchit lorsqu'en tablettes minces elle se

trouve exposée à la fois à l'air et à la lumière; son point de fusion s'élève alors à 70° C.; elle se fige, en cet état, à 65° C.

Plusieurs recherches ont été faites sur la composition de la cire par GAY-LUSSAC et THÉNARD, CHEVREUL, BOUDET et BOISSENOT, SAUSSURE, ETTLING et HESS.

Lorsqu'on traite la cire jaune par de l'éther, celui-ci s'empare de la matière colorante, et la cire se divise alors en paillettes blanches et très déliées qui fondent entre 64 et 65°; elles renferment 80,79—80,84 carbone, 13,21—31,22 hydrogène et 6,—5,94 oxigène (HESS).

La cire des abeilles est un mélange de deux substances qui diffèrent entre elles par leur solubilité dans l'alcool; l'une, qui y est fort soluble, a reçu le nom de *cérine*; l'autre, qui ne s'y dissout que fort peu, a été appelée *myricine*.

Myricine. — Lorsqu'on traite la cire des abeilles par de l'alcool bouillant, la cérine s'y dissout, et il reste un résidu de myricine qui fond à 65°, se dissout dans 200 parties d'alcool bouillant et dans 99 parties d'éther froid (BOUDET et BOISSENOT, BUCHHOLZ et BRANDES). La myricine passe en partie sans altération lorsqu'elle est soumise à la distillation sèche; elle n'est point saponifiée par la potasse bouillante; du moins, après avoir été traitée par cet agent, elle présente encore le même point de fusion et la même solubilité (BOUDET et BOISSENOT, ETTLING). Sa solution alcoolique saturée à l'ébullition la dépose, par le refroidissement, à l'état de flocons.

Cérine. — La dissolution que l'on obtient en traitant la cire blanchie par de l'alcool bouillant se prend, par le refroidissement, en une bouillie gélatineuse composée de fines aiguilles. Ces cristaux sont la cérine; elle se dissout dans 16 parties d'alcool bouillant, fond à 62° (BOUDET et BOISSENOT), et donne une émulsion trouble quand on la fait bouillir avec une lessive de potasse caustique. Cette émulsion évaporée à siccité et traitée par l'alcool, à froid, laisse une substance céreuse, exempte d'alcali, et qui, dissoute dans l'alcool, cristallise en flocons. Cette deuxième substance est la *céraïne*; elle fond à 70° (BOUDET et BOISSENOT) Suivant ETTLING, elle ne se liquéfie point dans une lessive de potasse bouillante.

Les recherches complètes, faites jusqu'à présent sur la cire des abeilles, sont celles de BOUDET, de BOISSENOT et de ETTLING; HESS et d'autres chimistes ne se sont occupés de ce corps que d'une manière accidentelle; aussi l'opinion émise par eux sur la nature de la cire ne se fonde-t-elle que sur les résultats numériques de quelques analyses qui ne rendent pas compte des réactions de la cire avec l'alcool et la potasse.

La cire, telle qu'elle est contenue dans les ruches, est blanche, sans coloration; dans le pollen des fleurs elle est aussi sans couleur, et là elle se trouve sous l'influence de l'air, dans un état de division qu'on ne peut pas atteindre par des moyens mécaniques. Si la cire a la propriété d'absorber l'oxigène, on peut certainement admettre que celle que les abeilles récoltent en est entièrement saturée.

Suivant HESS, la cire serait un principe unique et ne renfermerait pas d'acide margarique, et il se fonde en cela sur ce que l'éther extrait de la cire jaune une substance dont la composition est identique à celle du résidu; cependant je ne comprends pas trop qu'on puisse inférer de là que la cire ne renferme pas d'acide margarique en combinaison avec la céraïne.

Il me semble, du reste, bien établi que la cire d'abeilles ordinaire est un mélange, en proportions variables, de deux substances dont l'une est fort soluble dans l'alcool et dont l'autre ne s'y dissout que fort peu; il est même assez probable que certaines variétés de cire ne renferment qu'un seul de ces deux principes.

BOSTOCK a examiné une variété de cire qui se dissolvait complétement dans moins de 20 parties d'alcool. Suivant BOULLAY, la cire se dissout dans 20,6 parties d'alcool bouillant de 0,816; et d'après CHEVREUL, il faut 50 parties de ce liquide pour la dissoudre à la température de l'ébullition.

Selon BUCHHOLZ et BRANDES, la cire jaune renferme $\frac{9}{10}$ de parties solubles dans l'alcool (cérine); suivant BOUDET et BOISSEROT, elle contient 70 pour cent de cérine. La cire examinée par HESS a laissé $\frac{9}{10}$ de matière insoluble dans l'alcool (myricine).

Hess a obtenu, à l'analyse du résidu qu'avait laissé la cire traitée par l'éther, 80,79—80,84 pour cent de carbone; la myricine lui a donné dans trois expériences 81,38 à 81,52 pour cent de charbon.

L'alcool avait par conséquent extrait de la cire une matière plus oxigenée que le résidu insoluble, et que l'éther avait laissée. Ettling a en effet obtenu par l'analyse de la cérine (principe soluble dans l'alcool) 78,86 carbone, 13,48 hydrogène et 7,64 oxigène; la myricine lui a donnné 81,10—80,01 carbone, 13,75 —13,84 carbone et 5,90—6,14 oxigène.

Chevreul a traité par de la potasse caustique de la cire qui commençait à se figer à 64°, et qui se concrétait à 62,75°; il a ainsi obtenu, 34,6 pour cent d'un mélange acide composé, à ce qu'il paraît, d'acide margarique et d'acide oléique, ainsi que 56,7 pour cent d'une substance non acide et insaponifiable, qui se solidifiait à 74,75°. Ces deux produits font ensemble 101,3 parties de matière solide, et cette augmentation de poids démontre évidemment qu'il y avait eu une véritable saponification par l'action de la potasse.

La céraîne obtenue par la saponification de la cérine avec la potasse a donné à l'analyse 80,44 carbone, 13,75 hydrogène et 5,81 oxigène; elle présente donc la même composition que la myricine (Ettling).

La cire des feuilles de chou se fige à 75° et n'est pas saponifiée par les alcalis (Chevreul); elle se comporte donc comme le résidu qui reste après la saponification de la cire d'abeilles, et comme la myricine.

La cire du *Myrica cerifera* fond à 49° et donne, par la saponification, un mélange d'acide stéarique, d'acide margarique et d'acide oléique, ainsi que de la glycérine.

Toutes les autres substances auxquelles on applique le nom de cire peuvent être rangées entre les deux dernières variétés; ce sont des mélanges, en proportions très variables, de substances saponifiables et de principes résistant à l'action des alcalis.

Les diverses variétés de cire se dissolvent dans les huiles grasses et dans les huiles essentielles; la cire d'abeilles, dissoute dans les

huiles grasses, fournit des produits onctueux, connus en pharmacie sous le nom de *cérats*.

Produits de la distillation de la cire.

Lorsqu'on distille de la cire d'abeilles blanchie, il passe d'abord une matière incolore, solide et dure, puis vient une huile liquide tenant en suspension des feuillets cristallins, tandis qu'il reste un résidu noir, élastique, coriace et insoluble dans les alcalis, qui, chauffé davantage, fournit de l'huile volatile en laissant du charbon.

La matière incolore qui distille la première donne une émulsion brunâtre lorsqu'on la chauffe avec une lessive de potasse étendue; il s'en sépare, à chaud, une huile limpide qui se prend, par le refroidissement, en une masse blanche et cristalline. L'alcali s'empare, dans cette réaction, d'un acide gras, qui, mis en liberté par l'acide hydrochlorique et cristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool, constitue des mamelons blancs, gras au toucher, ayant peu d'éclat, fusibles à 54°, et se solidifiant à 52,2°. On ne connaît pas la composition de cet acide.

L'huile qui surnage l'émulsion cristallise d'une solution alcoolique, saturée à chaud, en feuillets aciculaires d'un blanc éclatant. Ces cristaux prennent par la dessiccation un éclat satiné; à 52° ils fondent en une huile transparente qui se concrète à 43° en une masse cristalline. La composition et les propriétés de ce corps l'ont fait reconnaître pour de la *paraffine*.

Lorsqu'on soumet à de nouvelles distillations la matière blanche qui passe la première dans la distillation de la cire, elle perd de plus en plus sa consistance, et fournit enfin pour dernier produit une huile très fluide et jaunâtre, contenant un acide gras particulier, de la paraffine et une matière colorante jaune, dont on peut facilement la débarrasser en la rectifiant sur un peu de potasse caustique. Elle bout alors à 137°, possède une densité de 0,7502 et la même composition que le gaz oléfiant. L'acide sulfurique communique à cette huile une teinte cramoisie, et la charbonne par l'échauffement; l'acide hydrochlorique paraît se combiner avec elle.

Parmi les produits de la distillation de la cire on remarque

également l'acide carbonique, mais on n'y peut observer ni acroléine ni acide sébacique. (ETTLING.)

On falsifie quelquefois la cire avec de la résine, de la farine de pois, des fleurs de soufre, etc. A l'aide de l'alcool aqueux, on peut en extraire la résine; les autres substances s'en séparent par la fusion. Une addition d'acide stéarique se reconnaît aisément à la faible consistance de la cire, à sa plus grande fusibilité, et enfin à l'aide sébacique qu'elle fournit par la distillation.

Matières céreuses diverses.

Cire du Japon. — Elle se trouve dans le fruit de *Rhus succedanea* L. et nous vient des Indes orientales; elle ressemble beaucoup à la cire des abeilles. Elle est blanc jaunâtre, transparente, et se ternit peu à peu à la surface. Sa consistance est à peu près la même que celle de la cire d'abeilles, toutefois un peu plus cassante.

Cette matière est un peu plus grasse au toucher que la cire, et possède une odeur et une saveur légèrement rancides. Sa densité est de 0,97. Quand on la broie entre les dents, elle se réduit en une poudre greuue.

Elle fond à 50° C. et se concrète à 34°. Elle se dissout complétement dans l'alcool et dans l'éther. Les alcalis la saponifient aisément.

Suivant OPPERMANN, elle renferme 72,88 charbon, 12,03 hydrogène et 15,09 oxigène.

MEYER a fait cette découverte remarquable que la cire du Japon est une combinaison de l'oxide de glycéryle avec l'acide éthalique, matière qui a été obtenue par DUMAS et STASS, en traitant l'éthal par les alcalis caustiques (p. 178).

Cette substance brûle moins bien que le suif, probablement en raison de la grande quantité d'oxigène qu'elle contient.

Cire du Myrica. — Les baies du *Myrica cerifera* de l'Amérique septentrionale renferment, à l'état de maturité, une matière céreuse qu'on peut extraire par un traitement à l'eau bouillante; elle vient alors surnager et peut être purifiée par une nouvelle fusion. Elle est verdâtre, diaphane, et blanchit parfaitement au

soleil. Elle est solide et cassante à froid, de manière qu'on peut la pulvériser. Sa densité est = 1; elle fond à 42° C. Suivant JOHN, elle se compose de 6,6 parties de cérine et de 1 partie de myricine. D'après CHEVREUL, elle se compose de stéarine et d'une résine jaune, et fournit, par la saponification, de l'acide stéarique, de l'acide margarique, de l'acide oléique, ainsi que de la glycérine.

Plusieurs autres plantes donnent des matières céreuses; on en extrait du *Croton sebiferum*, du *Celastrus ceriferus*, etc.; le *Ceroxylon Andicola* fournit la *cera de palma*. Le *pé-là* des Chinois (*Magaz. f. Pharm.* t. II, p. 129) est également une espèce de cire.

Selon MARCHAND, le lait de l'arbre de la vache ne renferme pas de cire, mais il contient deux résines, dont la composition se rapproche de celle de l'essence de camphre (p. 145), ainsi qu'un principe analogue au caoutchouc et dont la formule se représente par $C_{40}\ H_{66}\ O_3$.

Propolis. — C'est avec cette substance que les abeilles bouchent les fentes de leurs ruches, pour se mettre à l'abri de la lumière et de l'air. Elle est jaune brunâtre, gluante, visqueuse, et présente l'odeur du styrax. Suivant VAUQUELIN, elle se compose de 2 parties de résine et de 1 partie de cire et d'impuretés.

Cérosie. — Formule : $C_{48}\ H_{100}\ O_2 = C_{48}\ H_{96}, 2H_2O$. (DUMAS.) — Les cannes à sucre, surtout les espèces violettes, sont couvertes d'une matière céreuse, blanche ou vert grisâtre, que l'on peut recueillir en grattant les cannes ou bien en chauffant le suc à l'ébullition, où elle se rend alors à la surface du liquide. On la purifie par des cristallisations dans l'alcool.

La cérosie forme des lamelles nacrées, très légères, qui ne tachent pas le papier, ne se ramollissent pas entre les doigts, et se réduisent aisément en une poudre blanche. Elle fond à 82° C., se concrète à 80°, et présente une densité de 0,961 à 10°. Elle est sans odeur, ne se décompose point par l'ébullition avec la potasse et ne s'altère pas à l'air.

Elle est presque insoluble dans l'eau et l'alcool froid; elle se dissout fort bien dans l'alcool bouillant et donne, par le refroidissement, une masse de l'aspect de l'opodeldoch. A froid elle ne

se dissout pas dans l'éther ; à chaud, elle s'y dissout assez mal.

Acide céraïque. — Ce nom a été donné par Hess à la substance céreuse que l'on voit se séparer, lorsqu'on traite de la fécule de blé par de l'acide nitrique, à l'effet d'obtenir de l'acide oxalique ; d'après ses expériences, elle donne avec les alcalis un savon que les acides minéraux décomposent. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther. Une analyse a donné, pour la composition de cette substance, 78,87 carbone, 12,14 hydrogène et 14,49 oxigène.

HUILES ESSENTIELLES.

GÉNÉRALITÉS.

Une foule de matières végétales donnent par la distillation avec de l'eau des *huiles essentielles* ou *essences*; ce sont des liquides volatils, peu solubles dans l'eau, et à qui les matières végétales doivent en grande partie leur odeur.

Les huiles essentielles sont ordinairement incolores ou quelquefois légèrement colorées; elles sont inflammables, brûlent avec une flamme claire et fuligineuse, et éprouvent de la part de l'air et de l'eau des altérations particulières.

A ces huiles ressemblent certaines combinaisons qui se produisent par la distillation sèche des matières animales et végétales, soit seules, soit mélangées avec de la chaux ou d'autres bases énergiques; ce sont ce qu'on appelle les *huiles pyrogénées* ou *empyreumatiques;* par leurs caractères elles se rapprochent beaucoup des huiles essentielles. Nous décrirons plus bas ces produits de décomposition.

Beaucoup d'essences se trouvent toutes formées dans les plantes : telles sont l'essence de citron que l'on peut extraire du zeste des citrons et des oranges par une simple pression; d'autres s'écoulent des arbres, à l'état de mélange avec des résines, elles portent alors le nom de *baumes*.

Mais il est encore d'autres huiles essentielles qui ne se forment que par une espèce de métamorphose que deux ou plusieurs principes non volatils éprouvent au moment où les parties végé-

tales qui les renferment arrivent au contact de l'eau. C'est dans cette classe qu'il faut ranger l'essence des amandes amères, celle de la moutarde noire, de même que toutes les matières volatiles et odorantes produites par la fermentation ou la putréfaction des substances organiques. (Voir, t. I, p. 272, *Amygdaline.*) Ainsi certaines plantes, naturellement inodores, comme, par exemple, l'herbe de la petite centaurée (*Centaurium minus*), donnent à la distillation, après avoir fermenté dans l'eau, des huiles qui ont une odeur très forte.

Enfin, on se rappelle que l'essence des fleurs de Reine des prés (*Spiraea ulmaria*) peut être produite avec la salicine, d'une manière factice et avec tous ses caractères, par l'effet d'une action oxigénante (t. I, 291). C'est par des procédés entièrement analogues que l'on peut obtenir des liquides qui partagent toutes les propriétés des essences, en soumettant à la distillation de la fécule ou de la sciure de bois avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse; outre l'acide carbonique et l'acide formique, il se produit alors de véritables huiles volatiles.

Le principe odorant de beaucoup de matières végétales, par exemple, des fleurs de tilleul et de jasmin, peut s'extraire au moyen d'une huile grasse ou de l'éther. On n'obtient pas d'huile essentielle en distillant ces fleurs avec de l'eau, soit parce que l'huile se décompose au contact de ce liquide à une température élevée, soit parce qu'elle y est tellement soluble qu'on ne parvient pas à l'en séparer. Certaines plantes, appartenant à cette classe, fournissent souvent l'huile essentielle, lorsqu'on sature par du sel marin l'eau distillée sur elles.

Beaucoup d'huiles essentielles renferment en dissolution des combinaisons cristallines solides qui ont reçu le nom de *stéaroptènes*; pour plusieurs d'entre elles, comme pour l'essence de lavande et celle de valériane, ce stéaroptène se compose de camphre pur. Certaines huiles essentielles sont des mélanges d'un acide huileux et volatil et d'une huile indifférente; enfin, quelques-unes renferment des combinaisons azotées, notamment de l'acide prussique et de l'ammoniaque.

Quant à la densité des huiles essentielles, on peut distinguer

ces corps en huiles *plus pesantes que l'eau* et *en huiles plus légères*, qui surnagent ce liquide.

De même, on peut les diviser en *huiles exemptes d'oxigène* et en *huiles oxigénées*. Il est curieux de voir que presque toutes celles qui ne renferment pas d'oxigène contiennent le carbone et l'hydrogène dans le même rapport, représenté par la formule C_{10} H_{16}, bien qu'elles diffèrent beaucoup par leurs propriétés.

Pour ce qui est des essences oxigénées, on ne possède pas encore assez d'expériences pour pouvoir établir à leur égard quelques relations générales. Ces essences sont ordinairement des mélanges de plusieurs huiles, qui, lorsqu'elles présentent les mêmes caractères chimiques, ne peuvent point être isolées; lorsqu'elles n'ont pas la même volatilité, on peut le plus souvent obtenir à l'état de pureté l'huile la moins volatile, mais l'huile qui se volatilise la première entraîne toujours une certaine quantité de celle-ci, de sorte que l'analyse d'un pareil mélange ne peut pas donner des résultats utiles.

Les huiles essentielles se mélangent, en toutes proportions, avec l'alcool; elles se dissolvent d'autant mieux dans l'alcool étendu qu'elles renferment plus d'oxigène; elles ne se dissolvent que fort peu dans l'eau, toutefois elles lui communiquent leur odeur (*eaux distillées*).

Lorsque les eaux distillées renferment des matières altérables, elles deviennent aisément visqueuses et perdent leur odeur par l'altération qu'éprouve le principe volatil.

L'odeur des essences paraît se trouver dans une certaine relation avec l'action que l'air leur fait subir. La plupart d'entre elles absorbent de l'oxigène, et l'on a remarqué que celles qui s'oxident le plus vite sentent précisément le plus fort. Lorsqu'on distille dans le vide ou dans un courant d'acide carbonique des huiles exemptes d'oxigène sur de la chaux récemment calcinée, on obtient un produit parfaitement inodore, et il est difficile de distinguer, après les avoir ainsi traitées, l'huile de citron d'avec l'huile de genièvre ou de térébenthine; mais il suffit de les exposer pendant quelque temps à l'air, ou mieux encore de les étendre sur du papier, pour leur rendre l'odeur forte qui les carac-

térise à l'état naturel; elles deviennent alors visqueuses et résinoïdes. Il paraît que, dans ce cas aussi, l'action oxigénante est, comme dans le cas de l'arsenic, la condition essentielle de l'émission de l'odeur. A mesure que les essences vieillissent et rencontrent plus souvent l'air atmosphérique, elles s'épaississent, deviennent visqueuses et acquièrent toutes les propriétés des résines.

Beaucoup d'huiles indifférentes s'acidifient au contact de l'air: jusqu'à présent on n'a examiné que l'acide qui se forme dans l'essence de cannelle, l'essence d'amandes amères et l'essence de cumin; quelques huiles fournissent dans ces circonstances de l'acide acétique. (BIZIO.)

Il est probable que les résines produites par l'oxidation des essences à l'air sont identiques avec celles qui se trouvent dans les baumes; toutefois on n'a pas encore fait d'expériences à cet égard.

Lorsque les huiles essentielles s'oxident à l'air, il se produit, outre les produits déjà nommés, du gaz acide carbonique. (SAUSSURE.)

La résinification des essences à l'air est due nécessairement à l'absorption de l'oxigène; toutefois il ne paraît pas que cet oxigène s'ajoute tout simplement aux éléments de l'essence, ni que l'essence joue le rôle d'un radical, tel que la résine formée représenterait un véritable oxide. Il est plus probable, au contraire, que les essences non oxigénées renferment l'hydrogène sous deux formes différentes : une partie de cet hydrogène peut être enlevée avec facilité, tandis que le reste résiste avec énergie à l'action de l'oxigène, du chlore et de l'iode.

Toutes les essences, mises en contact avec l'iode, produisent une espèce d'explosion en lui cédant de l'hydrogène, en même temps qu'une certaine quantité d'iode prend la place de l'hydrogène ainsi éliminé; le produit, bien que fort hydrogéné encore, n'est plus décomposé par une nouvelle quantité d'iode.

Le chlore et, dans beaucoup de cas, l'oxigène se comportent d'une manière semblable; ils enlèvent de l'hydrogène et se mettent à sa place, de sorte que les produits qui en résultent, les ré-

sines, par exemple, renferment toujours moins d'hydrogène que les essences primitives.

Lorsqu'on chauffe de l'essence de térébenthine, de romarin ou de lavande, etc., avec de l'oxide de cuivre ou avec du peroxide de plomb, il se fait une réaction très vive accompagnée d'un dégagement d'eau, et ces oxides se réduisent alors en partie à l'état métallique. Les chlorures supérieurs, tels que le sublimé corrosif, le perchlorure d'étain, le perchlorure d'antimoine, passent également, en agissant sur les essences, dans un état de chloruration inférieure, et souvent ils se réduisent par là à l'état de métal. Le perchlorure d'or est également réduit par toutes les essences exemptes d'oxigène; il se mélange au contraire avec les essences oxigénées sans en être altéré.

L'acide nitrique transforme les essences dans des produits résineux qui ont été fort peu examinés; plusieurs d'entre elles s'enflamment lorsqu'on les met en contact avec de l'acide nitrique fumant ou avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Lorsque l'acide nitrique est étendu, il donne naissance à des acides particuliers; c'est ainsi que l'essence d'anis se convertit en acide anisique (Voir pag. 157), l'essence de térébenthine donne de l'acide térébique (Voir plus bas : *Essence de térébenthine*); quelques essences, celle de girofle, par exemple, fournissent de l'acide oxalique.

Les huiles essentielles dissolvent le phosphore et le soufre; elles se mêlent avec le sulfure de carbone et avec l'acide acétique cristallisable; de même, elles peuvent absorber de grandes quantités d'acide prussique et d'acide sulfo-cyanhydrique. L'acide prussique qu'elles tiennent en dissolution ne peut pas en être séparé par le bioxide de mercure; les alcalis mêmes ne s'emparent que difficilement de cet acide.

Nous allons décrire séparément les huiles essentielles qu'on retire des différentes plantes; malheureusement leur histoire est encore fort incomplète. L'action que les agents oxidants, le chlore et l'iode, exercent sur ces corps nous conduira un jour à la connaissance de leur constitution; mais dans l'état actuel de la science, on ne peut rien préciser à cet égard. Il est possible que la formule rationnelle de l'essence de citron, par exemple, doive

s'exprimer par $C_{10} H_{14} + H_2$, et celle de l'essence de térébenthine par $C_{20} H_{30} + H_2$; cependant l'analyse seule ne peut pas décider de pareilles questions.

ESSENCES EXEMPTES D'OXIGÈNE.

Essence de térébenthine.

Formule : $C_{20} H_{32} = 4$ vol. de vapeur.

On obtient cette essence en distillant avec de l'eau la térébenthine, espèce de résine qui s'écoule des diverses variétés de *Pinus*.

L'essence que l'on rencontre dans le commerce renferme toujours une certaine quantité de résine, provenant de l'action de l'air sur l'essence. Pour la purifier, on n'a qu'à la distiller avec de l'eau, à la dessécher sur du chlorure de calcium et à la rectifier de nouveau.

Ainsi obtenue, l'huile essentielle de térébenthine est incolore, très fluide, d'une odeur balsamique très forte, et d'une saveur âcre et brûlante. Sa densité est de 0,86—0,87. L'essence du commerce rougit toujours le tournesol ; après la rectification, elle est parfaitement neutre. Elle bout à 156°. La densité de sa vapeur est égale à 4,764 (Dumas), nombre qui correspond à 4 volumes pour la formule $C_{20} H_{32}$.

Elle est insoluble dans l'eau, toutefois elle lui communique son odeur.

Lorsque l'essence de térébenthine est soumise à l'action d'un grand froid, il s'en sépare souvent un *hydrate* solide, lequel, suivant Blanchet et Sell, renferme 2 atomes, selon Dumas et Péligot, 6 atomes d'eau. Cet hydrate est cristallin, fusible, et se sublime à 150° ; il se dissout dans 22 parties d'eau bouillante et cristallise par le refroidissement ; il exige 200 parties d'eau froide pour s'y dissoudre. Il se dissout également très bien dans l'alcool. L'acide sulfurique dissout cet hydrate avec une coloration rouge ; l'eau le précipite de cette dissolution ; toutefois, il se trouve alors un peu altéré. Les alcalis ne l'attaquent pas ; l'acide nitrique le dissout à froid sans le décomposer.

Suivant WIGGERS, on peut se procurer cet hydrate en grande quantité en abandonnant pendant quelques mois à lui-même un mélange d'essence de térébenthine, d'acide nitrique et d'alcool; il paraît que l'essence contenue dans l'hydrate est en même temps celle qui se concrète tout entière avec l'acide hydrochlorique.

L'essence de térébenthine se dissout fort bien dans l'alcool et l'éther; de même, elle se mélange en toutes proportions avec les huiles grasses. 100 parties d'alcool de 0,84 ne dissolvent que 13 $^1/_2$ pour cent d'essence de térébenthine. On peut extraire la résine renfermée dans l'essence non rectifiée, en la lavant avec de petites portions d'alcool.

Le chlore agit sur l'essence de térébenthine en produisant de la chaleur; si l'on introduit peu d'essence dans une éprouvette remplie de chlore, le mélange prend feu; lorsque l'essence agit lentement sur l'essence, elle perd le quart de son hydrogène, et un nombre égal d'équivalents de chlore s'y substitue (*Chlorocamphène* de DEVILLE).

Le brome et l'iode se combinent également avec l'essence de térébenthine. Cette huile dissout à chaud la moitié de son poids de soufre, elle dissout pareillement le phosphore.

Avec l'acide hydrochlorique et les autres hydracides, l'essence de térébenthine forme des combinaisons particulières, tantôt solides, tantôt cristallisées.

L'acide nitrique et l'acide sulfurique colorent en brun l'essence de térébenthine en s'échauffant; un mélange de ces deux acides l'enflamme. Lorsqu'on chauffe le mélange d'acide nitrique et d'essence de térébenthine, il se produit une résine particulière soluble dans l'ammoniaque, ainsi qu'un acide auquel BROMEIS a donné le nom d'*acide térébique*. L'acide sulfurique concentré donne naissance à deux produits isomères, le *térébène* et le *colophène*, qui ont été examinés par DEVILLE.

Combinaisons de l'essence de térébenthine avec les hydracides.— L'acide hydrochlorique forme avec l'essence de térébenthine deux composés, dont l'un est liquide, et l'autre solide et cristallisé. Ce dernier, découvert par KINDT, est connu sous le nom de *camphre artificiel*. On l'obtient en faisant passer du gaz hydrochlorique dans de l'essence de térébenthine placée dans de la

glace ; une partie de l'essence se concrète alors au bout de quelque temps, tandis que le reste demeure liquide (*hydrochlorate liquide*). On purifie les cristaux en les sublimant, après les avoir lavés avec une dissolution de carbonate de soude et avec de l'eau, dissolvant dans l'alcool et précipitant par l'eau. Ils sont blancs, transparents, plus légers que l'eau et d'une saveur aromatique ; ils ne rougissent pas le tournesol. Leur solution alcoolique n'est pas troublée par le nitrate d'argent.

Le camphre artificiel se sublime sans altération ; il se décompose lorsqu'on le fait passer à travers un tube incandescent, en donnant des gaz inflammables mélangés d'acide hydrochlorique. Il brûle avec une flamme verte sur les bords, en exhalant des vapeurs d'acide hydrochlorique.

Il a été analysé par HOUTON-LABILLARDIÈRE, OPPERMANN, BLANCHET, SELL et DUMAS ; ces chimistes lui ont tous trouvé la même composition, savoir : C_{20} H_{32}, H_2 Cl_2.

SOUBEIRAN et CAPITAINE ont trouvé la même composition à la partie liquide dans laquelle les cristaux de camphre artificiel se sont formés. Ce camphre liquide est légèrement coloré, fume à l'air et peut être distillé sans se décomposer.

Il est à noter que quelques chimistes désignent le camphre artificiel sous le nom d'*hydrochlorate de camphène;* DEVILLE appelle le camphre liquide *bihydrochlorate de térébène*, et SOUBEIRAN et CAPITAINE le nomment *hydrochlorate de peucylène*.

DEVILLE a également décrit les combinaisons que l'essence de térébenthine forme avec l'acide hydrobromique. Le camphre solide C_{20} H_{32}, H_2 Br_2 ou *hydrobromate de camphène* a l'odeur, l'aspect et la forme cristalline du composé qu'on obtient, dans les mêmes circonstances, avec l'acide hydrochlorique. Sa dissolution alcoolique se colore en rouge à l'air, par suite d'une modification dont le résultat est de mettre à nu une certaine quantité de brome. La formation de cette combinaison est toujours accompagnée de celle d'un produit liquide (*bihydrobromate de térébène* de DEVILLE) comme dans le cas de l'acide hydrochlorique. Quant à l'acide hydriodique, il ne fournit qu'un produit liquide qui présente, du reste, une composition analogue à celle des corps précédents, savoir : C_{20} H_{32}, H_2 J_2 ; cet hydriodate se

décompose très vite à l'air en se colorant fortement ; au feu, sa décomposition est très rapide (DEVILLE).

Lorsqu'on fait passer les vapeurs du camphre artificiel (hydrochlorate de camphène) à travers un tube fortement chauffé et rempli de fragments de chaux, il se produit du chlorure de calcium, ainsi qu'un liquide qui présente la même composition que l'essence de térébenthine ; il est incolore, très fluide, possède la même densité que cette essence et bout à 134°. Ce corps, découvert par OPPERMANN, a reçu divers noms; BLANCHET et SELL l'ont appelé *dadyle;* SOUBEIRAN et CAPITAINE, *térébène;* et DEVILLE, *camphilène.* Il y a là une vraie confusion de noms : car le térébène de DEVILLE, par exemple, est toute autre chose que le térébène de SOUBEIRAN et CAPITAINE.

Plusieurs chimistes, se fondant sur ce que l'essence de térébenthine donne toujours un hydrochlorate liquide et un hydrochlorate solide, admettent que cette essence renferme deux principes particuliers et isomères : l'un, le *camphène,* fournirait avec le gaz hydrochlorique le camphre solide ; et l'autre, le *térébène* (DEVILLE ; *peucylène* de SOUBEIRAN et CAPITAINE), donnerait avec ce même gaz le camphre liquide. Cette opinion a été émise par BLANCHET et SELL.

Térébène et colophène de DEVILLE. — L'acide sulfurique concentré fait éprouver à l'essence de térébenthine une altération moléculaire qui la transforme en deux corps isomères ayant la même composition qu'elle. DEVILLE prescrit de mêler, dans un ballon constamment refroidi, de l'essence de térébenthine avec $^1/_{20}$ de son poids d'acide sulfurique, de manière que le tout devienne rouge foncé et visqueux. On laisse déposer pendant vingt-quatre heures, on décante et on laisse au fond du ballon un dépôt noir fortement chargé d'acide en excès. En chauffant la liqueur décantée, on voit après quelques bulles d'acide sulfureux qu'elle devient incolore ; par la distillation, elle donne d'abord du *térébène ;* quand sa production a cessé, il faut chauffer plus fortement, et alors on obtient le *colophène.*

Le térébène est fluide, comme l'essence de térébenthine ; il a une odeur agréable qui ne rappelle en rien l'odeur de celle-ci. Sa densité, à l'état de vapeur comme à l'état liquide, est la

même que celle de l'essence de térébenthine; enfin, il bout également à la même température. C'est ce corps que DEVILLE considère comme le principe qui, dans l'essence de térébenthine, donne avec l'acide hydrochlorique le camphre liquide; cependant, il est à observer que le térebène isolé n'absorbe que la moitié de l'acide hydrochlorique qui est renfermé dans le camphre liquide préparé avec l'essence de térébenthine.

Le chlore agit sur le térébène d'une manière très vive, en donnant le corps $C_{20}\ H_{24}\ Cl_{8}$ (*chlorotérébène*); ce produit chloré se décompose par la distillation sèche en donnant de l'acide hydrochlorique, du charbon et un nouveau corps chloré $C_{20}\ H_{20}\ Cl_{4}$ (*mono-chlorotérébène*). Voici comment DEVILLE exprime la formation de ce dernier produit :

$$3\ (C_{20}\ H_{24}\ Cl_{8}) = C_{20} + 2\ (C_{20}\ H_{20}\ Cl_{4}) + 8\ H_{2}\ Cl_{2}.$$

Le brome produit avec le térébène un corps semblable aux précédents : $C_{20}\ H_{24}\ Br_{8}$.

Quant au colophène, qui distille après qu'il ne passe plus de térébène, et seulement à une température bien plus élevée, il est également isomérique avec l'essence de térébenthine. C'est un liquide doué d'une espèce de dichroïsme : ainsi il paraît incolore quand on le regarde en le plaçant entre l'œil et la lumière, et dans d'autres sens il présente une couleur bleu-indigo. Sa densité est de 0, 939 à 25°; elle est donc plus forte que celle de l'essence de térébenthine. Il bout vers 315°; il absorbe l'acide hydrochlorique et est décomposé par le chlore. Ce même corps se produit par la distillation sèche de la colophane (DEVILLE).

Action du chlore sur l'essence de térébenthine. — L'essence de térébenthine absorbe le chlore en s'échauffant et en donnant lieu à un dégagement abondant d'acide hydrochlorique. Si l'on y fait passer un excès de chlore, on obtient un liquide très visqueux, incolore, d'une odeur particulière camphrée, et d'une saveur à la fois sucrée et amère. Sa densité est de 1, 36; sa composition se représente par $C_{20}\ H_{24}\ Cl_{8}$. Par la distillation sèche il donne beaucoup de camphre artificiel.

En faisant agir un excès de chlore sur l'hydrochlorate solide $C_{20}\ H_{32}$, $H_{2}Cl_{2}$, on obtient un corps solide $C_{20}\ H_{24}\ Cl_{8}$, en même

temps qu'il se dégage beaucoup d'acide hydrochlorique. C'est le *chlorocamphène* de DEVILLE; sa densité à 8° est de 1, 5. Il fond, sans se volatiliser, entre 110° et 115°; il donne, par la distillation sèche, beaucoup d'hydrochlorate solide.

Le brome donne avec l'essence de térébenthine un liquide visqueux et très dense, de la composition $C_{20}\ H_{24}\ Br_8$; sa densité est de 1, 975 à 20°.

L'acide carbonique décompose l'essence de térébenthine au rouge sombre, en donnant une huile très fluide qui ressemble à l'acétone, en même temps qu'il se dégage de l'eau et de l'oxide de carbone. Cette huile a pour composition $C_{20}\ H_{20}$. (DEVILLE, *Annal. de chim. et de phys.* t. LXXV. p. 37.)

Produits de l'oxidation de l'essence de térébenthine par l'acide nitrique. — Lorsqu'on chauffe de l'essence de térébenthine avec de l'acide nitrique de concentration moyenne, il se manifeste une action très vive et il se produit une matière résineuse qui se dissout complétement dans l'acide par un traitement prolongé. Lorsqu'on mêle cette dissolution avec de l'eau, elle se trouble en précipitant une résine; si l'on évapore le liquide surnageant et qu'on le précipite à plusieurs reprises par de l'eau, il reste à la fin un produit fort acide, très amer et exempt de résine, qui, abandonné à lui-même à l'état syrupeux, s'épaissit et donne une masse cristalline. Les cristaux se purifient aisément par des lavages à l'eau; ils ont beaucoup d'éclat, présentent la forme d'aiguilles quadrilatères terminées par une face oblique, fondent difficilement et se décomposent à une température élevée sans se sublimer.

BROMEIS, qui a observé le premier ce produit cristallin, lui donne le nom d'*acide térébique*. Il n'a examiné que le sel qu'il forme avec l'oxide d'argent. L'analyse l'a conduit, pour cet acide, à la formule $C_{14}\ H_{20}\ O_8 = C_{14}\ H_{18}\ O_7 + H_2\ O$. Il est curieux de voir que cet acide ne précipite ni les sels de plomb, ni ceux de chaux, ni ceux d'argent; il réclame de nouvelles recherches.

Suivant GERHARDT, la résine qui se produit par l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine se compose de deux principes dont l'un se dissout complétement dans l'ammoniaque avec une couleur rouge et en est précipité par les acides à l'état de flocons jaunes: l'analyse a donné pour cette résine acide

58,73 — 58,32 carbone, 5,65 — 5,88 hydrogène et 35,62 — 35,80 azote et oxigène. L'autre principe qui l'accompagne était insoluble dans l'ammoniaque et dans les alcalis fixes. Ces deux résines paraissent contenir les éléments de l'acide hyponitrique.

Les cônes du pin fournissent une huile essentielle qui est identique avec l'essence de térébenthine, et que l'on trouve dans quelques pharmacopées sous le nom *d'huile de templin.*

Essence de genièvre.

Elle est isomérique avec l'essence de térébenthine.

On l'obtient, en distillant avec de l'eau, les baies du genévrier (*Juniperus communis*); suivant Blanchet et Sell, les baies vertes donnent plus d'essence (4 kilogr. en fournissent 60 gr.) que les baies mûres (la même quantité n'en fournit que 15 gr.).

Le produit qu'on retire des baies vertes renferme une huile qui bout à 155°, et une autre moins volatile dans le point d'ébullition est à 205°; c'est cette dernière huile qui constitue tout entière l'essence des baies mûres.

L'huile plus volatile est incolore, d'une odeur qui est à la fois celle du genièvre et du bois de pin. Lorsqu'on l'agite avec de l'eau salée, elle dépose une matière cristalline qui est probablement un hydrate d'essence. La densité de l'huile est de 0,839. Elle ne se dissout que fort peu dans l'alcool de 0,85, se mélange à parties égales avec l'alcool anhydre et s'en sépare par une plus forte addition d'alcool. Elle se mélange en toutes proportions avec l'éther anhydre.

L'huile moins volatile ne s'obtient pas incolore; sa densité est de 0,878; elle se dissout peu dans l'alcool de 0,85, exige 8 parties d'alcool anhydre pour se dissoudre, et se mélange en toutes proportions avec l'éther. Le potassium n'en est pas altéré. Si l'on ajoute à l'huile une lessive de potasse, avant de la distiller, on recueille, outre l'huile liquide, une substance cristalline qui est probablement de la nature des hydrates. Ce corps cristallin se forme également très vite lorsqu'on abandonne l'huile sur l'eau.

Blanchet et Sell ont trouvé à l'huile plus volatile la composition de l'essence de térébenthine. La densité de sa vapeur est

également la même que celle de cette dernière, d'après SOUBEIRAN et CAPITAINE.

Elle donne avec le gaz hydrochlorique une combinaison liquide (*hydrochlorate de junipérilène*, SOUBEIRAN et CAPITAINE) contenant 66,16 charbon, 9,09 hydrogène, 24,6 chlore ; ce qui conduit à la formule C_{15} H_{26} Cl_2.

L'eau-de-vie de genièvre ou *gin* des Anglais renferme une petite quantité de cette essence.

On l'emploie en médecine comme diurétique ; elle communique à l'urine une odeur de violettes.

Le bois frais du genévrier donne une huile semblable par la distillation avec de l'eau. On obtient un mélange d'essence et d'huile empyreumatique par la distillation sèche du bois résineux du genévrier et d'autres variétés de juniperus.

Essence de sabine.

Les baies de sabine (*Juniperus sabina*) donnent une essence incolore, fluide, d'une odeur repoussante et d'une saveur résineuse, âcre et amère. Elle a la même composition que l'essence de térébenthine (DUMAS, LAURENT), ne rougit pas le tournesol et fait explosion avec l'iode. Sa densité est de 0,915.

Elle est employée comme diurétique. Aucune autre plante ne renferme autant d'huile essentielle que la sabine.

Essence d'élémi.

On l'obtient en distillant avec de l'eau la résine d'*Amyris elemifera* ou *ceylanica*. Cette résine renferme, suivant BONASTRE, 12,5 pour cent d'essence, selon STENHOUSE, seulement 3 1/2 pour cent. Mais comme il existe plusieurs variétés de résine élémi, on conçoit que les quantités d'essence obtenues par la distillation peuvent varier entre des limites assez étendues ; certaines résines ont donné à DEVILLE plus de 13 pour cent d'essence.

L'essence d'élémi est incolore, d'une limpidité et d'une fluidité parfaites, d'une odeur de résine, et d'une saveur âcre ; sa densité est de 0,849 à 11° 5, son point d'ébullition est fixe à 174°

(Deville ; selon Stenhouse, sa densité est de 0,852 et son point d'ébullition à 166°). Elle brûle avec une flamme fuligineuse, ne se dissout pas dans l'eau, se dissout peu dans l'alcool faible et se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. Le potassium n'en est pas altéré.

D'après les expériences de Deville, cette essence absorbe le gaz hydrochlorique et produit deux camphres, l'un liquide et l'autre solide, ayant tous les deux la composition C_{10} H_{16}, H_2 Cl_2, c'est-à-dire la même que celle du camphre artificiel de citron. La quantité d'acide hydrochlorique qu'absorbe l'essence d'élémi est énorme ; elle s'élève à 47,68 pour cent du poids de l'essence, et pour obtenir le camphre cristallisé, il faut continuer le courant de gaz jusqu'à ce que l'on ait dépassé de beaucoup le moment où la saturation paraît complète. Stenhouse n'avait pas obtenu de camphre solide.

L'essence d'élémi a la même composition que l'essence de térébenthine (Stenhouse, Deville). L'iode s'échauffe beaucoup avec elle. L'acide nitrique la colore en brun jaunâtre ; par l'échauffement du mélange, il y a explosion et production de résine.

Essence de styrax.

Le styrax liquide donne, par la distillation avec l'eau, une huile essentielle qui a été décrite par Bonastre et examinée plus tard par Simon. Ce dernier distille, pour l'obtenir, 2 parties de styrax avec 1,5 parties de carbonate de soude et 15 parties d'eau ; il faut observer toutefois qu'on en obtient autant sans l'emploi de la soude. La quantité de produit dépend de la fraîcheur et de la qualité du styrax, de sorte qu'on obtient, avec 500 grammes, tantôt 8 grammes, tantôt seulement 1 gramme.

L'essence récemment préparée est limpide, possède l'odeur du styrax, se dissout dans l'alcool et l'éther, et réfracte fortement la lumière. Exposée à l'air, elle s'épaissit à la longue en donnant une masse gélatineuse qui ne se dissout plus ni dans l'alcool, ni dans l'éther, ni dans l'essence de térébenthine.

Simon a donné à l'essence le nom de *styrole* ; elle renferme, suivant les analyses de Marchand, 92,46 carbone et 7,54 hy-

drogène, composition qui s'accorde avec celle de la benzole (benzine, I, 259) : le produit dans lequel elle se tranforme à l'air a été appelé par SIMON *oxide de styrole*.

L'acide nitrique résinifie la styrole par l'échauffement ; lorsqu'on distille avec de l'eau le produit résineux, après l'avoir bien purifié d'acide par des lavages, on obtient une huile âcre, dont l'odeur ressemble à celle de la cannelle et qui rubéfie la peau comme le fait l'huile de moutarde. Le produit distillé cristallise par le refroidissement ; il se prend en très beaux prismes à base rhombe, lorsqu'on le dissout dans l'alcool bouillant. SIMON le nomme *nitro-styrole* ; on obtient en même temps que ce corps de l'acide benzoïque et de l'acide prussique. L'oxide de styrole ne donne pas de nitro-styrole.

Il paraît que le styrole est identique avec l'hydrogène carboné que GERHARDT et CAHOURS ont obtenu en distillant l'acide cinnamique avec un excès de baryte. (Voir plus bas *Essence de cannelle*).

Essences des aurantiacées.

On obtient l'*essence de citron* en soumettant à la presse la paroi extérieure des fruits de *Citrus medica*, ou en la râpant sur des planchettes garnies de pointes ; on peut la purifier par la distillation avec de l'eau et par une nouvelle rectification. Telle qu'elle se trouve dans le commerce, elle est ordinairement jaunâtre et trouble ; rectifiée, elle est limpide, très fluide, d'une forte odeur citronnée, très agréable, et d'une saveur épicée. La première portion de l'essence distille à 165° et possède une densité de 0.48. Les dernières portions ne bouillent qu'à 175° et au dessus, leur densité est un peu plus forte que 0,85. La densité de la vapeur de l'essence, ayant une densité de 0,84 à l'état liquide, a été trouvée par SOUBEIRAN et CAPITAINE égale à 4,87 — 4,81.

Suivant BLANCHET et SELL, l'essence de citron renferme 87,93 carbone et 11,57, nombres qui s'expriment exactement par $C_{10}\ H_{16}$.

Avec les réactifs, l'essence de citron se comporte à peu près comme l'essence de térébenthine ; elle ne rougit pas le tournesol.

Elle forme également, avec l'acide hydrochlorique, deux combinaisons dont l'une est solide et l'autre liquide. Le camphre solide se distingue de celui que forme l'essence de térébenthine, en ce qu'il renferme, pour la même quantité de carbone et d'hydrogène, deux fois autant d'acide hydrochlorique. Il fond à 45°, et se sublime à 50°; il se décompose en partie à une température élevée. Lorsqu'on le fait passer sur de la chaux hydratée chauffée à 180°, il donne une huile isomère de l'essence de citron, et qui a reçu de Blanchet et Sell le nom de *citronyle*, de Soubeiran et Capitaine, et de Dumas celui de *citrène*. La densité de cette huile à l'état liquide est de 0,847 ; son point d'ébullition est fixe à 165°; la densité de sa vapeur a été trouvée égale à 4,73.

Le camphre liquide, refroidi jusqu'à — 10°, de manière à déposer tout le camphre solide, a la même composition que ce dernier (Blanchet et Sell), et donne, en passant sur de la chaux hydratée et chauffée au rouge, une huile de 0,88 densité et bouillant entre 168 et 175°. C'est le *citrilène* de Soubeiran et Capitaine, ou *citryle* de Blanchet et Sell. Sa densité, à l'état de vapeur, a été trouvée par Soubeiran et Capitaine égale à 5,08.

L'essence de citron fait explosion avec l'iode aussi rapidement que l'essence de térébenthine.

L'*essence de cédrat* du commerce ne se distingue de l'essence de citron qu'en ce qu'elle a une odeur plus agréable.

L'*essence de Portugal* ou d'*écorce d'orange*(*Citrus aurantium*), n'en diffère également que par l'odeur ; sa densité, à l'état liquide est de 0,835 ; elle bout à 180°. Sa composition est la même que celle de l'essence decitron; avec l'acide hydrochlorique, elle donne des combinaisons analogues (Soubeiran et Capitaine).

L'*essence de néroli* ou *de fleurs d'oranger* s'obtient en distillant les fleurs d'oranger avec de l'eau. Récemment distillée, elle est presque incolore, mais elle rougit bientôt à la lumière. Cette essence se compose, suivant Soubeiran et Capitaine, de deux huiles dont l'une a une odeur extrêmement agréable et se trouve en grande quantité dans l'eau distillée de néroli; l'autre est presque insoluble dans l'eau et ne se rencontre que dans l'essence. La première rougit par l'acide sulfurique.



D'après Boullay et Plisson, on peut séparer de l'essence de néroli un stéaroptène, en la dissolvant dans très peu d'alcool de 90 centièmes ; ce stéaroptène fond à 50°, est insoluble dans l'eau, se dissout peu dans l'alcool absolu et bouillant, et est très soluble dans l'éther. Il renferme, d'après l'analyse de ces chimistes, 83,76 carbone, 15,09 hydrogène et 1,15 oxigène ; il est fort probable que cet oxigène n'est qu'accidentel. L'acide nitrique colore l'essence de néroli en jaune brun et détruit son odeur ; il en est de même de l'acide sulfurique. Suivant Doebereiner, cette essence produit un acide particulier quand on la met en contact avec le noir de platine.

L'*essence de bigarade* s'extrait des fruits de *Citrus bigarea*. L'*huile des petites graines* s'obtient avec les fruits non mûrs et les feuilles de l'oranger ; son odeur est moins agréable que celle du néroli, qui est parfois falsifiée avec cette huile.

Essence de copahu.

Le baume de copahu (*Copaifera multijuga Mart.*) fournit une huile essentielle que l'on extrait en le distillant avec de l'eau ; pour obtenir toute l'huile essentielle, il faut cohober sept ou huit fois. Suivant Adler, on peut également se procurer cette essence en agitant vivement le baume avec son volume d'alcool de 0,836, mélangeant avec une lessive de potasse et laissant reposer ; l'huile essentielle s'en sépare alors peu à peu. Enfin une troisième méthode d'extraction consiste à distiller le baume seul ; l'essence passe entre 260 et 275° (Durand).

L'essence de copahu est limpide et possède l'odeur du baume. Récemment distillée, elle a une densité de 0,91 qui s'élève, au contact de l'air, à 0,96. Elle exige 4 parties d'alcool de 90 centièmes pour se dissoudre. Le potassium ne s'y oxide pas (Gerber). Blanchet a préparé cette essence en distillant le baume avec de l'eau ; déshydratée et rectifiée, elle avait une densité de 0,878, bouillait à 245°, se dissolvait dans 25 à 30 parties d'alcool de 0,85, et dans 2 ½ parties d'alcool anhydre. Elle se mélange en toutes proportions avec l'éther exempt d'alcool.

Elle dissout l'iode sans faire explosion, en se colorant en rouge



brun. Avec le chlore, et l'acide sulfurique, elle se comporte à peu près comme l'essence de térébenthine.

Elle fait explosion avec l'acide nitrique fumant, en produisant un corps cristallin qui passe bientôt du jaune au bleu et au vert.

Avec l'acide hydrochlorique, elle donne un camphre C_{10} H_{16}, H_2 Cl_2 qui a la même composition que l'hydrochlorate d'essence de citron (BLANCHET). On n'est pas parvenu à isoler le radical de cette combinaison, car elle ne se décompose qu'à une température où le radical se détruit lui-même. L'essence de copahu donne également un camphre liquide; cependant on ne l'a pas encore préparé à l'état de pureté (SOUBEIRAN et CAPITAINE). Lorsqu'on distille le camphre solide avec du sulfure de plomb, on obtient un produit huileux d'une odeur alliacée.

Essence de poivre.

Elle s'extrait du poivre (*Piper nigrum*) par la distillation avec de l'eau. Elle est incolore, très fluide, d'une densité de 0,864. Son point d'ébullition est fixe à 167° 5; elle a la même composition que l'essence de térébenthine. La densité de sa vapeur a été trouvée, par SOUBEIRAN et CAPITAINE, égale à 4,73.

Elle absorbe beaucoup de gaz hydrochlorique sans donner de camphre cristallin; le produit liquide, analysé par SOUBEIRAN et CAPITAINE, renferme 62,88 carbone, 8,79 hydrogène et 28,32, nombres qui ne peuvent pas s'exprimer par une bonne formule.

Essence de cubèbes.

Les cubèbes (*Piper Cubeba*) donnent cette huile essentielle. Elle est incolore, d'une saveur camphrée et épicée, sans amertume, et d'une odeur aromatique; elle s'épaissit à l'air sans perdre son odeur. Elle est visqueuse, d'une densité de 0,929, et bout entre 250 et 260°; elle se décompose en partie quand on la distille seule.

Elle renferme toujours un hydrate qu'on ne peut décomposer, même en conservant l'huile sur du chlorure de calcium. Cet hydrate forme des cristaux rhomboédriques, parfaitement limpides; il passe avec les dernières portions de la distillation de l'essence

de cubèbes. Les cristaux fondent à 69° et entrent en ébullition à 150; à la température de fusion, leur densité est de 0,926. Ils renferment, suivant AUBERGIER, $C_{10}\ H_{16} + H_2\ O$.

L'essence de cubèbes donne avec le gaz hydrochlorique un camphre cristallisé, inodore, insipide, fort soluble dans l'eau froide et fondant à 131°. Il renferme 65,18 carbone, 9,32 hydrogène, 25,52 chlore, nombres d'où SOUBEIRAN et CAPITAINE déduisent la formule $C_{15}\ H_{24},\ H_2\ Cl_2$; d'après cela, l'essence de cubèbes paraît devoir être représentée par $C_{15}\ H_{24}$.

ESSENCES OXIGÉNÉES.

Essence d'amandes amères.

La préparation et les propriétés de cette essence ont déjà été décrites dans le premier volume (page 245 et 274). Voici les plantes qui fournissent la même essence : les feuilles de *Prunus Lauro-cerasus*, les jeunes branches et les noyaux de *Persica vulgaris Mill.* (*Amygdalus persica* L.), l'écorce et les feuilles de *Prunus Padus*, ainsi que d'autres variétés de *Prunus* et *d'Amygdalus*. Suivant GROSSMANN, on en obtient également avec la racine de *Pyrus* ou *Sorbus aucuparia*, et, d'après GERBER, avec l'écorce de *Rhamnus frangula*.

LAURENT a découvert tout récemment plusieurs nouvelles combinaisons de l'essence d'amandes amères, dont quelques unes sont sulfurées, et qui présentent beaucoup d'intérêt. Nous reproduisons ici la substance de son travail.

Hydrure de sulfobenzoïle. — Formule : $C_{14}\ H_{12}\ S_2$. On prépare ce corps en dissolvant 1 volume d'essence dans 8 ou 10 volumes d'alcool, puis en y ajoutant peu à peu 1 volume de sulfure d'ammonium. La liqueur se trouble au bout de quelque temps, en laissant déposer une poudre semblable à de la farine.

Ce corps est blanc et pulvérulent ; examiné au microscope, il n'offre que des grains arrondis plus petits que ceux de l'amidon, sans traces de cristallisation. Il communique aux doigts une odeur d'ail très persistante. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool. Lorsqu'on verse sur lui de l'éther, il devient subitement liquide et transparent ; par l'addition de quelques gouttes d'alcool, il re-

prend sa forme solide. Il se ramollit entre 90 et 95°. Par la distillation il se décompose en plusieurs produits cristallisés.

L'acide hydrochlorique en dégage lentement un peu d'hydrogène sulfuré. A chaud, l'acide nitrique le décompose en essence d'amandes amères ou acide benzoïque et en acide sulfurique. L'acide sulfurique le dissout à chaud avec une couleur rouge; une dissolution de potasse dans l'alcool l'attaque lentement.

Hydrure de sulfazobenzoïle. — Ce composé s'obtient ordinairement en petite quantité dans la préparation du corps précédent. Ses propriétés sont aussi presque les mêmes. LAURENT le considère comme de l'hydrure de benzoïle, dans lequel 2 équivalents d'oxigène sont remplacés par 2 équivalents de soufre et d'azote (provenant du sulfhydrate d'ammoniaque) :

$$C_{14}\ H_{10}\ S^{4}/_{3}\ N^{2}/_{3} + H_{2}.$$

Sulfhydrate d'azobenzoïle. — Il cristallise en rhombes ou en parallélogrammes obliquangles, dont les angles sont souvent tronqués. Suivant LAURENT, il renferme $C_{14}\ H_{12}\ S\ N^{3}_{4}$.

Azobenzoïdine. — Il a été obtenu par l'action de l'ammoniaque sur l'essence d'amandes amères brute. Il est incolore, cristallise en prismes obliques à base rectangulaire, et renferme, d'après LAURENT, $C_{14}\ H_{12}\ N^{8}/_{3}$.

Azobenzoïlide. — C'est encore un produit qui se forme par l'action de l'ammoniaque sur l'essence d'amandes amères; il ne cristallise pas, mais sa composition est la même que celle du corps précédent.

Hydrure d'azobenzoïline et *hydrure de benzoïline.* — L'un d'eux est $C_{14}\ H_{12}\ N^{4}/_{3}$, et l'autre isomère de l'essence d'amandes amères brute.

Les conditions de formation de ces divers corps sont loin d'être bien étudiées; les formules des produits demandent surtout à être vérifiées. (Voir *Annales de chimie et de physique*, troisième série, tome I, page 291.)

MULDER a examiné l'action que l'acide nitrique exerce sur l'acide benzoïque; il a trouvé que ce dernier se transforme en un nouvel acide azoté qui renferme les mêmes éléments que l'acide benzoïque, moins 1 équivalent d'hydrogène et plus 1 équi-

valent d'acide hyponitrique. (*Annales de chimie et de physique*, tome LXXIV, page 75.)

Acide nitro-benzoïque. — Formule : C_{14} H_{8} N_{2} O_{7}, H_{2} O (MULDER). — Il se présente sous la forme d'une masse blanche et cristalline, se dissout aisément dans l'eau bouillante, et fond dans l'eau à une température inférieure à 100°. L'acide sublimé a la même composition que l'acide cristallisé. Il forme des sels qui sont en général solubles dans l'eau et l'alcool, détonnent par la chaleur et donnent de la nitro-benzine par une chaleur modérée.

Le sel de chaux C_{14} H_{8} N_{2} O_{7}, C*a* O + 2 *aq.* est blanc et cristallisé ; à 130° il perd 2 atomes d'eau.

Le sel de baryte s'obtient en saturant du carbonate de baryte par une dissolution d'acide nitro-benzoïque. Il renferme 4 atomes d'eau qu'il perd à 100°.

Celui de soude est déliquescent ; le sel ammoniacal cristallise en aiguilles blanches. Le sel d'argent C_{14} H_{8} N_{2} O_{7}, A*g*O est anhydre et inaltérable à l'air ; chauffé à 250° en vase clos, il fait explosion et donne entre autres produits de la nitro-benzine.

Bromure de benzine.— D'après les observations de LAURENT, le brome mélangé avec la benzine la transforme en une poudre blanche inodore, insipide, et peu soluble dans l'éther bouillant. Ce produit se décompose en partie par la distillation sèche. Il renferme C_{12} H_{12} Br_{12}, que l'on peut représenter par C_{12} H_{6} Br_{6}, H_{6} Br_{6}. Quand on la fait bouillir avec une dissolution alcoolique de potasse, elle lui cède de l'acide hydrobromique et se transforme en une masse blanche, composée d'aiguilles lamelleuses, dont la composition s'exprime par C_{12} H_{6} Br_{6}. C'est la *bromo-benzinise* de LAURENT.

LAURENT a également observé dans l'action du brome sur la benzine brute un autre corps cristallisé : C_{10} H_{6} Br_{4}, dont il n'explique pas la formation. (Voir *Revue scientifique*, tome V, page 360.)

Action de l'acide hydrocyanique sur l'hydrure de benzoïle. — ZININ a fait quelques expériences à cet égard. Lorsqu'on mélange l'essence d'amandes amères avec $^{1}/_{4}$ environ de son volume d'acide hydrocyanique presque anhydre, et qu'on chauffe douce-

ment ce mélange après l'avoir agité avec un même volume de teinture de potasse étendue de 6 parties d'alcool, il se forme des flocons blancs, caillebotteux, peu solubles dans l'éther, et qui ont pour composition $C_{46}\ H_{36}\ N_4\ O_4$. Ils se sont formés par l'action réciproque de 3 atomes d'hydrure de benzoïle et de 2 atomes d'acide hydrocyanique ; en effet :

$$3\ C_{14}\ H_{12}\ O_2 + 2\ C_2\ N_2\ H_2 = C_{46}\ H_{36}\ O_4\ N_4 + 2\ H_2\ O.$$

Deux atomes d'eau se séparent dans cette réaction.

L'acide hydrocyanique n'agit pas sur la benzoïne.

D'un autre côté, il se combine directement avec le benzile en produisant des cristaux parfaitement blancs, ayant pour composition :

$$C_{14}\ H_{10}\ O_2 ; C_2\ N_2\ H_2.$$

(Voir *Revue scientifique*, tome III, page 44.)

Essence de reine des prés.

Nous avons déjà parlé de cette essence. (Voir tome I, page 289.)

Suivant les observations de GERHARDT, la salicine se transforme en acide salicylique quand on la fait fondre avec de la potasse caustique. Il se dégage en même temps beaucoup d'hydrogène, et l'acide produit est parfaitement pur si l'on emploie un excès de potasse et que l'on modère la chaleur.

L'acide salicylique, soumis à la distillation sèche avec de la baryte caustique, se décompose d'une manière très énergique en donnant un liquide plus pesant que l'eau et qui se concrète à quelques degrés au dessus de zéro ; les cristaux fondent déjà par la chaleur de la main. Ce corps s'altère peu à peu à l'air en rougissant ; l'acide nitrique l'attaque vivement en le transformant en acide nitro-picrique. GERHARDT, qui a fait cette observation, considère le produit que l'acide salicylique forme ainsi comme identique avec l'*hydrate de phényle* $C_{12}\ H_{12}\ O_2$ de LAURENT. Lorsqu'on distille l'acide salicylique vivement et sans addition de baryte ou de chaux, il se décompose déjà en partie en donnant de l'acide carbonique et le même liquide huileux. Sa production s'explique du reste très bien ; elle est entièrement analogue à

celle de la benzine par l'acide benzoïque ou de l'anisol de CAHOURS par l'acide anisique :

$$C_{14} H_{12} O_6 = C_{12} H_{12} O_2 + C_2 O_4.$$

STENHOUSE a obtenu par la distillation d'un mélange de salicine et de chaux une huile liquide, la *saliçone*, qui pourrait bien être le même corps. (*Philos. Magaz. and Journ. of Science*, juillet 1841, volume XIX, page 38.)

Salicylimide.—Les propriétés de ce corps se trouvent décrites tome I, page 293. Nous ajouterons que ce corps se combine, suivant les observations d'ETTLING, avec les oxides métalliques, en donnant des composés particuliers, parmi lesquels celui de cuivre s'obtient à l'état cristallisé ; il a pour formule :

$$C_{14} H_{10} N_2 O_2 Cu = C_{42} H_{30} N_6 O_3, 3\ Cu\ O.$$

Ce composé, traité par des acides concentrés, donne un sel de cuivre et un sel ammoniacal, en régénérant de l'acide salicyleux.

On obtient des combinaisons analogues avec l'oxide de fer et l'oxide de plomb. (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome I, page 490.)

Essence de cannelle.

On rencontre dans le commerce deux sortes d'essence de cannelle : l'une, connue sous le nom d'*essence de Ceylan*, vient du *Persea* ou *Laurus Cinnamomum* ; l'autre, l'*essence de Chine* (appelée aussi *essence commune*, *essence de Cassia*), s'extrait du *Persea* ou *Laurus Cassia*. Ces deux essences sont d'une couleur jaune clair, brunissent rapidement à l'air et possèdent une saveur agréable, douceâtre et fort aromatique; l'essence de Chine est toutefois moins suave que l'essence de Ceylan. Elles réfractent fortement la lumière et possèdent un grand pouvoir dispersif; leur densité est entre 1,03 et 1,09.

Leurs propriétés se trouvent déjà décrites à l'article CINNAMYLE, tome I, page 280.

MULDER a publié, dans ces derniers temps, un travail assez étendu sur les essences de différentes sortes de cannelle, ainsi que sur celles de l'écorce et des fleurs de cassia ; ces essences, bien

que présentant quelques différences sous le rapport de leurs propriétés physiques, ont néanmoins les mêmes caractères chimiques et la même composition. Il y a trouvé 81,93 carbone, 7,23 hydrogène et 10,84 oxigène, nombres qui s'accordent fort bien avec la formule C_{20} H_{22} O_2. Toutefois, cette expression ne s'applique qu'aux essences toutes récentes, car elles absorbent rapidement l'oxigène de l'air et donnent alors de l'acide cinnamique, deux résines et de l'eau.

En distillant une essence qui a été longtemps exposée au contact de l'air, on obtient un produit plus oxigéné que l'essence primitive, et dans la cornue on trouve, avec le sel marin employé à la distillation, de l'acide cinnamique et les deux résines. Mulder donne à l'une le nom de *résine alpha* ; elle est d'un beau brun, transparente, cassante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et fond à 60°. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré et en est précipitée par l'eau ; l'acide hydrochlorique ne la dissout pas, l'acide nitrique la décompose à chaud, la potasse bouillante la dissout lentement. Elle est insoluble dans l'ammoniaque ; l'essence de térébenthine et l'huile d'olive la dissolvent avec une couleur rouge. Elle renferme 79,52 carbone, 6,40 hydrogène, 14,08 oxigène, rapports qui correspondent à la formule C_{18} H_{18} O_2.

Cette même résine est très soluble, à froid, dans l'alcool, et reste en dissolution tandis que l'autre, la *résine bêta*, y est presque insoluble et se précipite. Cette dernière est très soluble dans l'éther et l'alcool bouillant, elle est plus légère que l'eau et fond à 145° en une masse brun-rouge, qui est jaune en poudre. L'acide sulfurique concentré la colore en noir, l'eau l'en précipite sans altération. L'acide nitrique la décolore et la décompose à chaud. La potasse caustique en dissout à peine une trace ; l'ammoniaque ne la dissout pas. Sa dissolution dans l'alcool bouillant n'est point précipitée par une dissolution d'acétate de plomb alcoolique et bouillante ; par le refroidissement, il s'en sépare de la résine exempte de plomb. C'est donc une résine indifférente. Elle renferme 84,76 carbone, 6,08 hydrogène et 9,16 oxigène, nombres qui s'accordent avec la formule C_{12} H_{10} O.

La formation de l'acide cinnamique et de ces deux résines

par l'essence de cannelle s'explique très bien de la manière suivante :

1 at. d'acide cinnamique	C_{18}	H_{14}	O_3
1 — de résine bêta	C_{12}	H_{10}	O
2 — de résine alpha	C_{30}	H_{30}	O_4
6 — d'eau		H_{12}	O_6
équivalent à	C_{60}	H_{66}	O_{14}
3 — d'essence de cannelle	C_{60}	H_{66}	O_6
plus 8 — d'oxigène			O^8
	C_{60}	H_{66}	O_{14}

L'acide hydrochlorique décompose l'essence de cannelle ; il produit deux résines, dont l'une est presque insoluble dans l'alcool froid, et dont l'autre s'y dissout aisément ; en outre, il donne naissance à une huile très volatile, qui n'a pas encore été examinée, et à de l'eau. La résine peu soluble dans l'alcool se dissout aisément dans l'éther ; elle est d'un brun foncé, très friable, et fond à 160°. L'acide sulfurique la dissout à 50° avec une couleur rouge foncé ; l'acide hydrochlorique ne l'attaque point ; l'acide nitrique la décompose. Ni la potasse ni l'ammoniaque ne la dissolvent ; il n'en est pas de même de l'essence de térébenthine et de l'huile d'olive qui la dissolvent. Elle renferme 88,19 carbone, 5,76 hydrogène et 6,05, nombres qui s'expriment par la formule C_{20} H_{16} O.

La résine, fort soluble dans l'alcool, fond à 85°, est brun-rouge, très cassante, soluble déjà à froid dans l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine et l'huile d'olive, et ne se dissout pas dans l'eau, la potasse, l'ammoniaque et l'acide hydrochlorique. L'acide sulfurique la dissout à la température ordinaire avec une couleur violette, l'acide nitrique la décompose à chaud. Elle renferme 85,88 carbone, 6,25 hydrogène et 7,07 oxigène = C_{14} H_{12} O.

L'acide concentré donne également avec l'essence de cannelle deux résines, dont l'une est soluble dans l'alcool, fond à 90° et se dissout dans l'éther, l'essence de térébenthine et l'huile d'olive. Cette résine se dissout aussi dans l'acide sulfurique, avec une couleur verte, et en est précipitée par l'eau à l'état inco-

lore. L'acide nitrique ne la décompose que fort lentement à l'ébullition; l'acide hydrochlorique, l'ammoniaque et la potasse ne la dissolvent point. Elle renferme 85,56 carbone, 7,20 hydrogène et 7,24 = C_{13} H_{18} O.

L'autre résine, formée par l'action de l'acide sulfurique, est insoluble dans l'alcool, même à l'ébullition; elle constitue une poudre orangée qui ne fond pas encore à 300°. Elle est insoluble dans l'eau, la potasse, l'ammoniaque et l'acide hydrochlorique, très soluble dans l'éther, l'essence de térébenthine et l'huile d'olive. L'acide nitrique la décompose à l'ébullition sans la dissoudre. Elle renferme en 100 parties: 88,60 carbone, 7,22 hydrogène et 4,18 oxigène, nombres qui s'accordent très bien avec la formule C_{30} H_{30} O.

D'après cette composition, il est aisé de s'expliquer l'action de l'acide sulfurique sur l'essence de cannelle; en effet :

2 at. de résine soluble dans l'alcool	C_{30}	H_{30}	O_2
1 — de résine insoluble dans l'alcool	C_{30}	H_{30}	O
3 — d'essence de cannelle moins 3 d'eau	C_{60}	H_{60}	O_3

Ainsi l'acide sulfurique prend un atome d'eau à chaque atome d'essence, et les éléments restants C_{20} H_{20}O se dédoublent en deux résines qui se distinguent par différentes proportions d'oxigène.

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte et à froid de l'essence de cannelle récente dans l'acide nitrique concentré, il se produit au bout de quelque temps une masse jaune et cristalline. On l'exprime entre du papier joseph afin de séparer l'excès d'acide, ainsi qu'une petite quantité d'une matière rouge et huileuse. Le produit est alors blanc. Desséché sur de l'acide sulfurique, il a donné à l'analyse 57,84 carbone, 4,98 hydrogène, 6,96 azote et 30,22, nombres qui s'accordent avec la formule C_{18} H_{18} N_2 O_7. (MULDER.) Cette combinaison est soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther; l'eau et même déjà l'humidité de l'air la décomposent. La potasse et l'ammoniaque en séparent une huile d'un jaune orangé. L'acide sulfurique concentré donne avec elle une

solution jaune, que l'eau rend laiteuse en séparant de l'acide cinnamique. L'acide hydrochlorique dissout cette combinaison. L'eau en sépare une huile incolore, qui, distillée avec de l'eau et desséchée, présente la composition $C_{18} H_{16} O_2$. La matière rouge qui s'est imbibée dans le papier peut en être extraite au moyen de l'éther anhydre et de l'alcool; l'eau la décompose immédiatement et en sépare une huile de la composition $C_{18} H_{14} O_2$.

L'action de l'acide nitrique sur l'essence de cannelle s'explique très bien d'après les formules que l'on vient de lire. L'essence de cannelle $C_{20} H_{22} O_2$ perd $C_2 H_4$ et se combine alors avec $N_2 O_5$ pour produire $C_{18} H_{18} N_2 O_7$, combinaison qu'on peut exprimer d'une manière rationnelle par $C_{18} H_{16} O_3 + H_2 O_3 + H_2 O$. Cette formule rend très bien compte de la décomposition de la matière par l'eau, ainsi que de la formation de l'acide cinnamique dans la dissolution sulfurique.

L'ammoniaque produit, en agissant sur l'essence de cannelle, une huile volatile qui n'a pas encore été examinée, ainsi qu'une résine jaune qui est identique à la résine insoluble dans l'alcool, et produite par l'action de l'acide hydrochlorique sur l'essence. (MULDER.) Suivant DUMAS et PÉLIGOT (tome I, p. 283), l'ammoniaque donne naissance à un produit cristallisé, auquel LAURENT assigne la composition $C_{18} H_{16} N^{4}/_{3}$, ou plutôt $C_{54} H_{48} N_4$. Le même chimiste lui donne le nom de *cinnhydramide*, pour rappeler sa formation qui est semblable à celle de la benzhydramide. (Tome I, p. 265.)

Acide nitro-cinnamique. — MITSCHERLICH a décrit sous ce nom un acide particulier qu'on obtient en jetant à froid de l'acide cinnamique dans de l'acide nitrique concentré. Il est blanc, cristallisable, et fond à 270°; par le refroidissement, l'acide fondu se prend en une masse cristalline. Chauffé au dessus de 270°, il entre en ébullition et se décompose. Il est presque insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante ne le dissout qu'en très petite quantité. Il est très soluble dans l'alcool. Il s'unit directement aux bases pour former des sels particuliers.

Sa composition s'exprime exactement par celle de l'acide cinnamique, moins 1 équivalent d'hydrogène, et plus les éléments de

1 équivalent de vapeur nitreuse, $C_{18}\ H_{14}\ N_2\ O_8 = C_{18}\ H_{16}\ O_4 - H_2 + N_2\ O_4$.

Le nitro-cinnamate de soude et celui de potasse s'obtiennent à l'état de cristaux mamelonnés. Celui d'argent est très peu soluble dans l'eau.

Les nitro-cinnamates détonent par l'action de la chaleur ; les acides puissants les décomposent.

L'éther nitro-cinnamique s'obtient en cristaux prismatiques, en faisant bouillir un mélange d'alcool, d'acide nitro-cinnamique et d'acide sulfurique. Il fond à 136° et bout à 300° en se décomposant. Sa compositition est $Ae\ O,\ C_{18}\ H_{12}\ N_2\ O_7$. (MITSCHERLICH.)

Par l'ébullition de l'essence de cannelle avec l'acide nitrique, on obtient de l'acide benzoïque ou de l'acide nitro-benzoïque, suivant la concentration de l'acide. (MULDER.)

L'acide cinnamique ne se combine pas avec l'acide sulfurique comme le fait l'acide benzoïque; il en est, au contraire, décomposé. (*Revue scientifique*, tome V, page 109.)

Cinnamène. — En distillant l'acide cinnamique avec un excès de baryte caustique, GERHARDT et CAHOURS ont obtenu un hydrogène carboné liquide qui présente la même composition que la benzine.

Cet hydrogène carboné est inaltérable à l'air et entre en ébullition à 140°. La potasse est sans action sur lui. L'acide sulfurique fumant paraît produire avec lui un acide particulier du genre des acides viniques.

Sa composition s'exprime par $C_{16}\ H_{16}$ = 4 volumes de vapeur. Avec le brome, il donne des aiguilles incolores que l'on obtient pures par la cristallisation dans l'éther ; ils renferment $C_{16}\ H_{16}\ Br_4$. (GERHARDT et CAHOURS.)

Le cinnamène paraît être identique à la *cinnamomine* obtenue par E. SIMON en distillant l'acide cinnamique avec de la chaux. (*Journal de pharmacie*, tome XXVI, page 242.)

Essence de girofle.

Elle s'extrait de la fleur non épanouie du giroflier des Moluques (*Caryophillus aromaticus* L.). Elle est presque incolore,

assez fluide, brunit peu à peu à l'air, présente une odeur pénétrante et une saveur âcre et aromatique. Sa densité est de 1055. C'est une des essences les moins volatiles et les plus difficiles à distiller. Elle se dissout dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré. Elle ne solidifie pas encore à 18 ou 20° au dessous de zéro. (Voir plus haut, page 168, ACIDE EUGÉNIQUE.)

Essences des ombellifères.

Essence d'anis. — Les fruits de *Pimpinella anisum* donnent une essence incolore ou légèrement jaunâtre, d'une saveur aromatique, suave et douceâtre, et qui se concrète déjà à 10°. Elle ne redevient fluide qu'à 17°. Elle se compose de deux principes volatils, dont l'un est solide à la température ordinaire, et l'autre liquide. Les proportions de ces deux principes sont variables dans l'essence.

Le principe concret s'obtient en exprimant l'essence brute entre du papier joseph. C'est une masse blanche, cristalline, fusible à 20°, et bouillant à 224°, température à laquelle elle se volatilise tout entière. Elle se dissout dans 4 parties d'alcool de 0,80 à 10° ; $^{6}/_{10}$ de son poids d'alcool la dissolvent à 10°. A l'état cristallisé, elle ne s'altère pas à l'air ; mais lorsqu'elle est fondue, elle se résinifie et ne cristallise plus.

Cette essence a été récemment étudiée par CAHOURS. Ce chimiste lui a trouvé la même composition qu'avait déjà établie DUMAS, savoir $C_{20} H_{24} O_2$ = 4 volumes de vapeur. Cette composition est identique à celle de l'essence de cumin.

L'essence d'anis a une densité de 0,985 ; la densité de sa vapeur a été trouvée égale à 5,68.

Le brome, en réagissant sur elle donne une substance cristallisée, incolore et d'un grand éclat ; ce produit est inodore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et s'altère sous l'influence d'une température un peu supérieure à 00°. Sa composition est $C_{20} H_{18} Br_6 O_2$. C'est de l'essence d'anis dans laquelle 3 équivalents d'hydrogène se trouvent remplacés par 3 équivalents de brome. (CAHOURS.)

Le chlore produit un composé analogue. Les acides énergi-

ques transforment l'essence d'anis en un produit isomère qui jouit de propriétés toutes différentes. (CAHOURS.)

Suivant GERHARDT, ce même composé isomère s'obtient à l'état de parfaite pureté avec le bichlorure d'étain ou le protochlorure d'antimoine. On n'a qu'à mélanger l'essence avec un de ces chlorures à la température ordinaire, à dissoudre le produit dans l'éther et à précipiter la dissolution par de l'alcool. L'*anisoïne* se précipite alors à l'état d'une masse caillebotteuse et parfaitement blanche. Elle est insoluble dans l'eau et l'alcool, et s'obtient à l'état de mamelons cristallins par l'évaporation de la solution éthérée à l'air. Elle se décompose par la distillation sèche.

CAHOURS a décrit deux acides particuliers qui se produisent par l'action de l'acide nitrique sur l'essence d'anis. (Voir plus haut, p. 156.)

Les alcalis les plus énergiques, tels que la potasse et la soude, soit en dissolution, soit à l'état d'hydrate solide, n'exercent aucune action sur cette essence, même à la température de son point d'ébullition. En faisant usage de la méthode qu'ont employée DUMAS et STAS dans leurs recherches sur l'action réciproque des alcalis et des alcools, on obtient une faible proportion d'une matière acide, que CAHOURS n'a pu se procurer en quantité suffisante pour l'examiner.

L'iode se dissout dans l'essence d'anis sans explosionner; la combinaison se résinifie promptement et devient cassante.

Cette essence absorbe un équivalent d'acide hydrochlorique en produisant une combinaison liquide.

L'*essence de badiane ou d'anis étoilé* s'extrait des fruits d'une magnoliacée, l'*Illicium anisatum*. Elle est d'un jaune clair et présente à peu près la même odeur et la même saveur que l'essence d'anis. Toutefois, elle est plus fluide et conserve encore cet état à + 2°. Elle se dissout aisément dans l'alcool et l'éther. Suivant CAHOURS, le principe concret qu'elle renferme est identique à celui que l'on trouve dans l'essence d'anis.

Essence d'aneth. — Elle provient du fruit d'*Anethum graveolens*; elle est d'un jaune pâle, et possède à un haut degré l'odeur de la plante. Sa saveur est à la fois âcre et douceâtre. Sa densité

est de 0,881. Elle est fort soluble dans l'éther et l'alcool ; elle exige 1,500 parties d'eau pour se dissoudre.

Essence de fenouil. — On l'extrait de la graine d'*Anethum fœniculum*. Elle est incolore ou jaunâtre, d'une saveur douce et agréable, et d'une densité de 0,997. Au dessous de 10°, elle se fige en une masse solide qu'on exprime pour avoir le stéaroptène à l'état de pureté. Ce dernier présente, suivant Blanchet et Sell, la même composition, la même fusibilité et le même point d'ébullition que l'essence d'anis concrète. Ce fait a été confirmé par Cahours ; le principe liquide de l'essence de fenouil possède, suivant lui, la même composition que l'essence de térébenthine, et donne, avec le bioxide d'azote, un produit analogue au camphre artificiel et contenant C_{15} H_{24} N_4 O_4.

Le stéaroptène de l'essence de fenouil est bien moins soluble dans l'eau que la partie liquide ; cette dernière passe la première dans la distillation de la graine de fenouil avec l'eau, et c'est à elle que Blanchet et Sell attribuent la différence qu'on observe entre l'essence d'anis et l'essence de fenouil.

Une analyse de l'essence brute leur a donné 77,19 carbone, 8,49 hydrogène et 14,32 oxigène : Goebel y a trouvé 75,4 carbone, 10,0 hydrogène et 14,6 oxigène.

L'essence de fenouil perd à la longue la propriété de se concréter par le froid. Comme l'essence d'anis, elle dissout l'iode sans faire explosion.

Essence de phellandrie. — En distillant la graine de *Phellandrium aquaticum* avec de la potasse caustique et de l'eau, on obtient, selon Frickhinger, une essence brunâtre, ammoniacale, d'une saveur et d'une odeur fort aromatiques. Quelques expériences semblent indiquer que cette essence exerce sur l'économie une action narcotique.

Essence de persil. — Elle vient de l'*Apium petroselinum* L. Elle est jaune pâle, et présente à un haut degré l'odeur du persil. Elle se compose de deux huiles qu'on peut séparer en l'agitant avec un peu d'eau. La partie fluide vient alors surnager, tandis que la partie cristalline se rend au fond.

L'eau distillée du persil dépose, à la longue, cette dernière sous forme de prismes allongés. Cette espèce de camphre a la

même odeur que l'huile liquide, est plus pesante que l'eau, fond à 30°, et reste liquide au dessous de zéro, si elle ne se trouve pas en contact avec de l'eau.

D'après LOEWIG et WEIDMANN, l'essence de persil se dédouble à la distillation en deux huiles, dont l'une, liquide, se rend dans le récipient, tandis que l'autre, qui est solide, reste dans la cornue. L'huile liquide, distillée à plusieurs reprises, bout à 160° et présente une composition analogue à celle de l'essence de térébenthine. Le résidu a été dissous dans l'alcool et précipité par l'eau ; la matière ainsi purifiée renfermait C_{12} H_{16} O_3.

Ces données demandent à être vérifiées.

Essence de carvi. — La graine de carvi ou de cumin des prés (*Carum Carvi*) donne une huile jaunâtre, très fluide, qui brunit rapidement, et dont l'odeur, ainsi que la saveur, est pénétrante et aromatique. Elle rougit fortement le tournesol et dissout l'iode sans s'échauffer. Elle absorbe l'acide hydrochlorique en s'échauffant ; par l'ébullition, le produit cède cet acide à l'eau. Sa densité est de 0,938. Elle bout à 205°. Par une distillation fractionnée, on peut la dédoubler en deux huiles, dont l'une bout à 193° et dont l'autre ne distille qu'à 228°.

VOELKEL a trouvé dans la première 86,09 carbone, 11,09 hydrogène et 2,82 oxigène ; dans l'autre, 78,60 carbone, 9,21 hydrogène et 12,19 oxigène. Il croit toutefois que les huiles soumises à l'analyse n'étaient point chimiquement pures, et que la partie la moins volatile est exempte d'oxigène.

Cette essence dissout le soufre et le phosphore.

Quand on la distille avec de l'acide phosphorique ou avec de l'hydrate de potasse fondu, on obtient, d'après SCHWEIZER, le *carvène*; c'est une huile incolore, plus légère que l'eau, bouillant à 173°. Le carvène ne renferme point d'oxigène et est composé d'après la formule $C_5 H_8$; il appartient donc à la série des camphènes.

Cette huile se résinifie à l'air; l'acide sulfurique et l'acide nitrique la décomposent. Elle se dissout dans l'alcool et l'éther ; sa densité à l'état de vapeur est de 5,175, d'après le calcul, de 4,176.

Le carvène forme avec le gaz chlorhydrique, une combinaison

cristalline dont la composition correspond à la formule $C_{10}\ H_{16}$, $Cl_2\ H_2$. Cette combinaison fond à 50° C. et se dissout dans l'eau et l'alcool.

Dans la préparation du carvène, il reste dans la cornue une essence oxigénée; SCHWEIZER la désigne sous le nom de *carvacrol*. C'est une huile incolore, plus pesante que l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la potasse caustique. Son odeur est particulière, désagréable, sa saveur très piquante; c'est de ces propriétés que l'on a dérivé son nom.

D'après l'analyse de SCHWEIZER, le carvacrol renferme 82,20 de carbone, 9,6 hydrogène et 8,19 oxigène, nombres qui correspondent à la formule $C_{80}\ H_{40}\ O_2$.

A chaud, le potassium transforme l'essence de carvi en carvacrol; ce dernier paraît donner par le même traitement du carvène. La formation de ces deux corps est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

Une dissolution d'iode dans l'essence de carvi fournit également du carvacrol, lorsqu'on la traite par de la potasse caustique.

Essence de cumin. — On extrait de la graine de cumin (*Cuminum Cyminum* L.) une huile jaunâtre qui, d'après les expériences de GERHARDT et CAHOURS, est un mélange de deux principes particuliers (voir plus haut, page 165).

Essence de coriandre. — Le coriandre (*Coriandrium sativum*) donne une essence incolore, fluide, d'une odeur et d'une saveur aromatiques, et ayant une densité de 0,759. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide nitrique la transforme en une masse résinoïde et verte. L'acide sulfurique la dissout avec une couleur jaune qui finit par brunir. Avec l'iode elle fait explosion.

Essence de pimpinelle. — La racine de pimpinelle (*Pimpinella saxifraga*) donne une essence jaune doré, fluide, de l'odeur du persil, amère, âcre, plus pesante que l'eau, et très volatile. L'acide nitrique se colore en rouge en agissant sur elle et donne une résine brune. (BLEY.)

L'essence de *Pimpinella magna* est visqueuse et d'un bleu clair; elle verdit à la longue, possède une saveur âcre et amère, et présente l'odeur de la racine. L'acide nitrique fumant

lui fait perdre son odeur et donne une résine brune ; l'acide sulfurique donne naissance à un produit analogue qui toutefois présente encore l'odeur de l'essence. (BLEY).

Essences des labiées.

Essence de menthe poivrée.—Elle est aussi connue dans le commerce sous le nom d'*essence de menthe d'Amérique ;* on l'extrait des sommités fleuries du *Mentha piperita* L. Elle est presque incolore, quelquefois jaunâtre ou verdâtre, et devient plus foncée par le temps. Elle est très fluide, d'une odeur pénétrante, d'une saveur d'abord brûlante et aromatique, puis rafraîchissante et agréable. Sa vapeur, en rencontrant l'œil, y produit une sensation de froid. Elle ne rougit pas le tournesol, et n'explosionne pas avec l'iode, toutefois elle le dissout aisément ; sa densité est entre 0,902 et 1,90. Elle ne dépose que très mal du stéaroptène, lorsqu'on la refroidit après l'avoir distillée sur du carbonate de potasse.

Suivant GIESE, on n'obtient du stéaroptène qu'avec l'essence extraite des feuilles qu'on a cueillies pendant la floraison et desséchées. L'essence d'Amérique donne toujours du stéaroptène en prismes quadrilatères et allongés, qui ont la même odeur que l'essence brute.

D'après BLANCHET et SELL, l'essence brute renferme 79,93 carbone, 11,25 hydrogène et 9,12 oxigène.

KANE a débarrassé l'essence de son stéaroptène au moyen de la presse; l'essence, obtenue par plusieurs rectifications, avait une densité de 0,899, distillait entre 188 et 193°, et renfermait 77,8 carbone, 12,0 hydrogène et 10,2 oxigène.

Le stéaroptène fond à 27° et bout à 208°. Il est soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, le sulfure de carbone et l'éther ; l'eau le précipite de ses dissolutions à l'état pulvérulent. L'acide nitrique le colore en rouge et la potasse le dissout. DUMAS, BLANCHET et SELL y ont trouvé 77,27 carbone, 12,96 hydrogène et 9,77 oxigène, nombres qui s'accordent avec la formule $C_{10} H_{20} O$.

WALTER a publié, dans ces derniers temps, des recherches sur l'essence de menthe concrète provenant d'Amérique. Suivant ce chimiste, le point de fusion de cette essence est à 34°, le

point d'ébullition à 213°. Le brome y agit fortement, en dégageant de l'acide hydrobromique et en donnant une combinaison d'un beau rouge. L'iode n'y exerce que peu d'action. Sa composition se représente par C_{20} H_{40} O_{2} = 4 volumes de vapeur; l'expérience avait donné 5,455 pour la densité de l'essence à l'état de vapeur.

En traitant cette essence par de l'acide phosphorique anhydre, elle donne un liquide transparent, très mobile, d'une odeur agréable et d'une saveur rafraîchissante. C'est le *menthène* de WALTER. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine, et insoluble dans l'eau; il brûle avec une flamme fuligineuse, bout à 163° et présente une densité de 0,851. L'acide sulfurique n'y agit pas à froid; l'acide hydrochlorique mélangé avec lui prend une teinte jaune qui rougit par l'échauffement. Le brome et l'iode prennent, au contact du menthène, une belle couleur rouge; sous l'influence de la chaleur, il se dégage de l'acide hydrobromique, tandis que la masse devient d'un vert sale. La composition du menthène se représente par $C_{20}H_{36}$= 4 volumes de vapeur; la densité de la vapeur, trouvée par l'expérience, est de 4,835. L'essence de menthe pourrait donc être considérée comme l'hydrate du menthène : C_{20} H_{36} + 2 H_{2} O. (WALTER.)

Lorsqu'on traite l'essence de menthe concrète par de l'acide sulfurique à une chaleur modérée, la masse semi-fluide se sépare en deux couches, dont l'une est légère et transparente, et dont l'autre est plus dense et fortement colorée en rouge. Cette dernière ne renferme en grande partie que de l'acide sulfurique. La première, traitée à plusieurs reprises par de l'acide sulfurique, puis purifiée avec une lessive de potasse et avec de l'eau, n'est autre chose que du menthène.

L'essence de menthe concrète donne avec le perchlorure de phosphore un corps jaune et huileux auquel WALTER a donné le nom de *chloro-menthène*, et qui renferme C_{20} H_{34} Cl_{2}. Il est plus léger que l'eau, peu soluble dans ce liquide, très soluble dans l'esprit de bois, l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine. Il bout à 204° en se décomposant. Traité à chaud par du potassium, il donne du chlorure de potassium; l'acide

sulfurique concentré le colore en rouge de sang. Une dissolution de potasse alcoolique et concentrée est sans action sur lui.

Lorsqu'on traite l'essence de menthe concrète par du chlore, en opérant à l'ombre, on obtient un composé renfermant $C_{20} H_{21} Cl_8 O_2$, qui est d'un jaune intense, plus pesant que l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine, et peu soluble dans l'eau. L'acide sulfurique le colore en rouge. Il brûle avec une flamme verte et fuligineuse.

A la lumière solaire, le chlore donne naissance à un corps $C_{20} H_{18} Cl_{11} O_2$ qui est jaunâtre, visqueux, un peu soluble dans l'alcool, et qui ne se colore par l'acide sulfurique qu'au bout de quelque temps.

En traitant à chaud le menthène par de l'acide nitrique concentré, on obtient une substance huileuse, jaune, soluble dans l'eau et l'alcool, non volatile sans décomposition, et contenant $C_{10} H_{18} O_9$. Elle n'a point été examinée davantage.

Par l'action du chlore sur le menthène, il se produit un liquide sirupeux, jaune, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther et l'essence de térébenthine, plus pesant que l'eau, brûlant avec une flamme verte et fuligineuse, et se colorant en rouge par l'acide sulfurique concentré. D'après l'analyse que WALTER en a faite, il renferme $C_{20} H_{26} Cl_{10}$.

Essence de menthe crépue. — Elle vient du *Mentha crispa* L. Elle ressemble à la précédente par la couleur et la consistance; son odeur est moins agréable, et sa saveur est un peu amère et moins fraîche. Sa densité est de 0,969. L'essence récente donne du stéaroptène quand on la soumet au froid.

Essence de pouillot. — On l'extrait du *Mentha pulegium*. Sa densité est de 0,927 ; son point d'ébullition oscille entre 182 et 188°. KANE y a trouvé 79,0 carbone, 10,9 hydrogène, 10,1 oxigène, nombres qui correspondent à la formule $C_{10} H_{16} O$. C'est la composition du camphre des laurinées. Cette essence, dit-on, est souvent falsifiée avec de l'essence de térébenthine.

Essence de menthe verte. — Celle qu'on rencontre dans le commerce a une densité de 0,914; privée autant que possible de stéaroptène par la distillation, elle a une densité de 0,876. Elle bout alors à une température constante (à 166°) et renferme

85,44 carbone, 11,10 hydrogène et 3,36 oxigène, composition que KANE exprime par C_{33} H_{56} O.

Essence de mélisse. — Elle vient du *Melissa officinalis*. Elle est d'un jaune pâle et possède une odeur citronnée. Sa densité est de 0,975. Elle dépose du stéaroptène par un grand froid. On la rencontre souvent falsifiée avec de l'essence de citron.

Essence de marjolaine. — La marjolaine (*Origanum majorana* L.) donne une essence jaune clair, souvent brunâtre ou verdâtre, d'une odeur et d'une saveur fortes. Cette essence fait explosion avec l'iode. Dans des flacons bouchés, elle dépose à la longue du stéaroptène qui ne perd pas d'eau à 112°, fond à une température plus élevée, et distille sans laisser de résidu. Ce stéaroptène se dissout dans l'eau bouillante, dans l'alcool, l'éther, l'acide nitrique et la potasse caustique; l'acide sulfurique le colore en beau rouge. Il renferme 61,01 carbone, 10,71 hydrogène et 28,28 oxigène. Il se combine avec le gaz hydrochlorique; d'après la quantité de gaz qu'il absorbe, MULDER a calculé, pour l'équivalent de ce stéaroptène, le nombre 1757,3; la formule du stéaroptène serait alors C_{14} H_{30} O_{8}. Ce corps n'absorbe pas l'ammoniaque sèche.

L'essence de marjolaine est quelquefois falsifiée avec l'essence d'origan, l'essence de citron ou avec d'autres huiles essentielles.

Essence d'origan de Crète.—Elle vient de l'*Origanum Smyrnæum*. C'est une huile brune, très fluide, d'une saveur et d'une odeur fort aromatiques. Elle ne rougit pas le tournesol; sa densité est de 0,946.

Essence d'origan ordinaire.—On l'extrait de l'*Origanum vulgare*. Celle qu'on trouve dans le commerce est ordinairement pure, toutefois sa densité varie entre 0,90 et 089, en raison des proportions différentes de stéaroptène qu'elle renferme. Rectifiée plusieurs fois, elle présente une densité de 0,867 et bout à 161° d'une manière constante. Son analyse a donné 86,33 carbone, 11,44 hydrogène, 2,23 oxigène = C_{50} H_{80} O. (KANE.)

Essence de lavande. — La lavande (*Lavandula angustifolia* Ehrb., *Lavandula Spica* L.) donne une essence jaunâtre, très fluide, d'une odeur forte et d'une saveur âcre, aromatique et un peu amère. Cette essence rougit le tournesol; celle qu'on ren-

contre dans le commerce renferme beaucoup de stéaroptène dont toutefois les proportions varient ; quelquefois le principe concret s'élève au quart et même à la moitié de l'essence. Suivant DUMAS, sa composition est identique à celle du camphre des laurinées.

En distillant l'essence brute avec de l'eau, on peut l'obtenir d'une densité de 0,872 à 0,877 ; l'essence ainsi rectifiée bout entre 185 et 187°. Elle explosionne légèrement avec l'iode, en développant des vapeurs jaunes.

L'essence de lavande est soluble en toutes proportions dans l'alcool de 0,83 ; l'alcool de 0,887 n'en dissout que les $^2/_3$ de son poids. Lorsqu'on l'agite avec de l'acide acétique concentré, une partie de l'huile s'unit à de l'acide exempt d'eau et forme avec lui un liquide oléagineux, tandis qu'une autre se dissout dans l'acide aqueux.

Elle renferme, suivant DE SAUSSURE, 75,50 carbone, 11,07 hydrogène, 13,07 oxigène et 0,36 azote. Dans ces derniers temps, KANE a publié plusieurs analyses de l'essence de lavande ; elles avaient été faites sur des échantillons de densité et de points d'ébullition différents, qui ne contenaient par conséquent pas les mêmes proportions de stéaroptène, de sorte que le carbone trouvé variait entre 79,45 et 75,77. La formule qui en a été déduite n'a donc aucune valeur.

Essence d'aspic. — On l'extrait du *Spica latifolia* Ehrb. Elle ressemble beaucoup à la précédente, toutefois son odeur es moins agréable. Elle contient également beaucoup de stéaroptène que l'on obtient pur par la presse et la sublimation ; PROUST le considère comme identique au camphre des laurinées.

Cette essence ne donne pas de combinaison solide avec l'acide hydrochlorique. On la rencontre souvent falsifiée avec l'essence de térébenthine ou de romarin.

Essence de romarin. — Elle provient du *Rosmarinus officinalis* L. C'est une huile limpide et très fluide, d'une odeur pénétrante et d'une saveur aromatique et camphrée. La densité de l'essence du commerce est de 0,911 ; toutefois elle varie suivant la saison où l'on a cueilli la plante pour la distiller, car les proportions de stéaroptène n'y sont pas les mêmes à toutes

les époques de la végétation. L'essence s'obtient pure par la rectification ; elle bout alors à 166° et sa densité est de 0,885.

Elle renferme 83,49 carbone, 11,66 hydrogène et 4,85 oxigène, de manière qu'on peut la considérer comme renfermant 9 $C_5 H_8$ + 2 H_2 O. (KANE.)

Par l'évaporation spontanée ou au contact de la potasse, l'essence de romarin fournit du *camphre de romarin*.

L'acide hydrochlorique produit avec elle une huile pesante, et ne donne pas de camphre artificiel.

Elle s'échauffe avec l'iode. L'acide sulfurique la noircit ; en saturant le mélange avec de la chaux, on obtient un sel de chaux soluble. Lorsqu'on distille le mélange d'essence et d'acide sulfurique, il se produit une huile aromatique qui présente l'odeur alliacée du mésitylène ; sa densité est de 0,807 ; elle bout à 173° et présente la composition de l'essence de térébenthine. KANE a donné le nom de *romarin* à cette nouvelle huile.

Essence de basilic. — On obtient cette essence en distillant avec de l'eau les feuilles de basilic (*Ocymum basilicum*). Elle dépose à la longue des cristaux prismatiques, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, et se déposant par le refroidissement sous la forme de tétraèdres réguliers, blancs et transparents. (BONASTRE.) L'alcool, l'éther, l'acide nitrique et l'acide acétique les dissolvent. L'acide sulfurique les colore en rouge. Leur solution ammoniacale est troublée par l'eau. DUMAS et PÉLIGOT ont trouvé dans ces cristaux 63,8 carbone, 11,5 hydrogène et 24,7 oxigène, nombres qui correspondent à la formule $C_{20} H_{32}$ + 6 H_2 O. Cette composition est la même que celle des cristaux de l'essence de térébenthine.

La partie liquide de l'essence de basilic n'a pas encore été examinée.

Essence de thym.—L'essence de thym (*Thymus vulgaris* L.) est jaunâtre ou d'un vert pâle et très fluide. Celle qu'on rencontre dans le commerce, est souvent brune, d'une réaction acide ; l'essence non colorée ne réagit pas acide. Son odeur et sa saveur sont très aromatiques ; sa densité est de 0,905. L'essence la plus pure dépose à la longue du stéaroptène. Elle n'explosionne pas avec l'iode.

Essence de serpolet.—On l'extrait du *Thymus Serpyllum* L. Elle est jaunâtre ou brunâtre, très fluide, d'une odeur et d'une saveur épicées.

Essence de marum.—Bley a extrait du *Teucrium Marum* une substance feuilletée, friable, limpide et douée d'une saveur et d'une odeur aromatiques. Cette essence concrète se dissout dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther, et est plus pesante que l'eau.

Essence d'hysope.—Elle s'extrait de l'*Hyssopus offic.* Elle est jaunâtre, rougit à la longue, possède une odeur forte et une saveur âcre et camphrée.

Essence de sauge. — La sauge (*Salvia offic.* L.) donne une huile essentielle, jaune, qui brunit par le temps et dont l'odeur est fort aromatique. Elle dépose également du stéaroptène.

Essences des composées.

Essence de camomille bleue.—La camomille des prés (*Matricaria Chamomilla*) donne une essence bleu foncé, opaque en masse, peu fluide et quelquefois visqueuse. Sa saveur est aromatique et légèrement amère. Elle brunit et s'épaissit par l'action de l'air et de la lumière. Elle ne réagit point acide. L'acide nitrique la brunit, et l'eau précipite de la solution une résine qui sent le musc.

Sa densité est de 0,924; l'iode s'y dissout en la transformant en une masse résinoïde de couleur brune et sans s'échauffer.

Cette essence est souvent falsifiée avec de l'essence de térébenthine; on reconnaît cette fraude au moyen de l'iode, qui s'échauffe alors fortement et explosionne même, si l'addition d'essence de térébenthine est forte, en développant des vapeurs violettes. Il en est de même lorsque l'essence de camomille renferme de l'essence de citron.

Essence de camomille romaine.— On l'extrait de l'*Anthemis nobilis*. Elle ressemble à la précédente par l'odeur et la couleur.

Suivant Gerhardt et Cahours, cette essence est un mélange de deux principes, dont l'un est oxigéné et se transforme sous l'influence de la potasse en un sel particulier.

Essence de millefeuilles.— Les fleurs d'*Achillea Millefolium* fournissent cette essence. Lorsque la plante s'est développée dans

un terrain gras, elle donne une essence bleue; autrement, l'essence est verte et épaisse.

D'après Bley, l'essence de la racine est incolore, celle des feuilles et des fleurs bleu foncé, et celle de la graine d'un vert sale. Elle perd sa couleur par le temps.

Sa densité est de 0,92. Elle s'échauffe légèrement avec l'iode, en développant des vapeurs violettes.

Essence d'absinthe. — L'absinthe (*Artemisia Absinthium* L.) donne une essence verte, quelquefois jaune, qui brunit peu à peu; elle sent fortement l'absinthe, possède une saveur âcre, amère et désagréable, et ne rougit pas le tournesol. Elle s'échauffe avec l'iode. Sa densité est de 0,897. L'acide nitrique lui communique une teinte verte qui devient d'abord bleue, puis brune.

Essence de semen-contrà.—Le semen-contrà (*Artemisia contra*, etc.) donne une huile essentielle jaune clair, d'une odeur pénétrante et nauséabonde, et d'une saveur amère et camphrée. Elle n'explosionne pas avec l'iode. Sa densité est entre 0,925 et 0,936.

Suivant Voelkel, elle renferme deux principes huileux qu'il n'est toutefois pas parvenu à séparer. Par des distillations fractionnées, il a obtenu une première portion renfermant 77,98—78,88 carbone, 10,45—10,83 hydrogène et 11,55—10,28 oxigène; dans une portion recueillie plus tard, il a trouvé 77,81—77,96 carbone, 10,60—10,56 hydrogène et 11,58—11,47 oxigène, nombres qu'il exprime par $C_8 H_{12}O$. Lorsqu'on distille l'essence avec de la potasse solide, il se développe une odeur qui ressemble à celle de la menthe (Voelkel.)

Essence d'estragon. — L'estragon (*Artemisia Dracunculus*) donne une huile essentielle qui a été récemment étudiée par Laurent. Suivant ce chimiste, elle bout à 206°; sa densité est de 0,945. La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 6,157.

Laurent représente l'essence d'estragon par la formule $C_{32} H_{40} O_3$=4 volumes de vapeur. Avec l'acide sulfurique, cette essence donne un acide particulier l'*acide sulfo-draconique*, dont le sel de baryte est soluble.

Le même chimiste a également obtenu avec cette essence et l'acide nitrique les produits suivants :

L'*acide draconique* $C_{32} H_{20} O_{10} + 2 H_2 O$.

Il est volatil sans décomposition et donne sous l'influence du chlore : l'*acide chloro-draconésique* $C_{32} H_{22} Cl_4 O_{10} + 2 H_2 O$. et par le brome : l'*acide bromo-draconésique* $C_{32} H_{22} Br_4 O_{10} + 2 H_2 O$.

L'acide nitrique donne en outre :
l'*acide nitro-draconasique* $C_{32} H_{24} N_2 O_{14} + 2 H_2 O$.
et l'*acide nitro-draconésique* $C_{32} H_{22} N_4 O_{18} + 2 H_2 O$.

Ces acides azotés donnent par le chlore et le brome :
l'*acide nitro-chlorodraconésique* $C_{32} H_{22} Cl_2 N_2 O_{14} + 2 H_2 O$;
l'*acide nitro-bromodraconésique* $C_{32} H_{22} Br_2 N_2 O_{14} + 2 H_2 O$.

Sous l'influence du chlore, l'essence d'estragon donne :
le *chlorure draconylique* $C_{32} H_{30} O_3 Cl_{14}$, que la potasse transforme en chlorure de potassium et en *Chlorodraconyle* $C_{32} H_{22} Cl_{12} O_3$.

Les détails des recherches de LAURENT relatives à ces corps ne sont pas encore publiées; on n'en trouve qu'un résumé dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. (1841. I. n. 18 et 23, 1840. II. n. 13.) Cependant, il est à observer que dans sa première note, LAURENT exprime l'essence d'estragon par $C_{24} H_{32} O_2 =$ 4 volumes de vapeur, et le sulfo-draconate de baryte par $C_{24} H_{32} O_2, SO_3 + Ba O$; ces formules ne s'accordent nullement avec celles qu'on vient de lire.

Essence d'armoise.—Les feuilles et les sommités de l'armoise (*Artemisia vulgaris*) renferment une huile essentielle qui a été obtenue par BREZ et ELIASON. Elle est d'un jaune verdâtre, d'une consistance butyreuse et d'une saveur d'abord brûlante, puis fraîche; elle bout à 100°, et se dissout dans l'alcool et l'éther. Les alcalis ne la dissolvent pas. L'acide nitrique la transforme dans une résine brune.

Essence de tanaisie.—On peut extraire de la tanaisie (*Tanacetum vulgare*) une essence jaune pâle ou jaune doré, qui est verte lorsque la plante s'est développée dans un terrain gras et sec. Son odeur est forte et nauséabonde; sa saveur est âcre et amère. Elle a une densité de 0,931, et n'explosionne pas avec l'iode.

Essences des laurinées.

Nous avons déjà parlé du camphre des laurinées (page 145) et de l'essence de cannelle (page 328.)

Essence de sassafras.—Le sassafras (*Persea* ou *Laurus sassafras*) renferme une huile essentielle incolore à l'état récent, et qui brunit peu à peu. Son odeur est agréable et ressemble à celle du fenouil; sa saveur est âcre et épicée. Elle a une densité de 1,08 ou 1,09. L'eau la dédouble, d'après BONASTRE, en deux huiles dont l'une est plus légère, et l'autre plus pesante que l'eau. Souvent l'huile légère n'est autre chose que de l'essence de térébenthine, mélangée par fraude à l'essence de sassafras.

L'acide nitrique la colore en rouge écarlate, et produit à chaud de l'acide oxalique. Avec l'acide nitrique fumant, elle explosionne plus fortement que toutes les huiles essentielles. Elle ne se combine pas avec les alcalis. L'acide sulfurique concentré la décompose en la transformant en une résine rouge. Le chlore l'épaissit, et la rend blanche et opaque.

Cette essence dépose à la longue beaucoup de stéaroptène, qui cristallise fort bien, présente la saveur de l'essence liquide, fond par la chaleur de la main, et se volatilise sans décomposition. Il est fort peu soluble dans l'eau; sa solution alcoolique n'est point précipitée par l'eau. L'acide sulfurique le décompose. L'acide nitrique concentré forme avec lui un liquide rouge et oléagineux qui dépose bientôt une résine brune. Ni l'acide hydrochlorique, ni l'acide acétique, ni la potasse caustique ne le dissolvent, pas même à chaud.

Ce stéaroptène a la même odeur que l'essence, et redevient fluide par un contact prolongé à l'air; ainsi liquéfié il ne se concrète plus, même à —4°.

Essence de laurier. — Les feuilles et les fruits du laurier (*Laurus nobilis*) donnent une huile essentielle qu'on peut en extraire par la distillation avec de l'eau. Cette essence est visqueuse, d'un blanc sale, d'une odeur forte et d'une saveur amère. Elle se concrète déjà au dessus de 0°. Sa densité est de 0,914. Elle donne par la rectification une huile très volatile d'une densité de 0,857,

et une autre moins volatile d'une densité de 0,885; il reste dans la cornue une masse brune et visqueuse. Ces deux huiles renferment 81,7—81,6 carbone, 11,6—11,7 hydrogène et 6,7—6,6 oxigène.

Une essence récemment distillée avec de l'eau et une autre rectifiée sur de la potasse ont donné à l'analyse 83,1 — 83,7 carbone, 11,2—11,6 hydrogène et 5,7—4,7 oxigène. BRANDES déduit de ces nombres la formule C_{20} H_{32} O, qui est identique à celle de l'essence de camphre (page 145). Le résidu résineux ne renferme que 73 pour cent de charbon.

On obtient la *laurine* en épuisant les baies du laurier avec de l'alcool bouillant. La dissolution, concentrée, dépose par le refroidissement la laurine sous forme d'octaèdres à base rhombe, dont les angles sont de 120° et de 60°. Ce principe a une saveur âcre et amère, une odeur semblable à celle de l'essence, se dissout fort peu dans l'eau et l'alcool froid. Il se dissout aisément dans l'alcool bouillant et dans l'éther, et se dépose de ces solutions sous forme d'aiguilles dures qui craquent sous la dent. Il n'a aucune action sur les couleurs végétales; il fond à une température élevée et se volatilise sans décomposition. L'acide sulfurique concentré le colore d'abord en jaune, puis en rouge. Il se liquéfie dans l'acide nitrique froid, et vient alors à surnager.

Essence de culilaban.—L'essence de culilaban (*Laurus Culilaban*) est incolore, plus pesante que l'eau, et possède une odeur qui participe à la fois de celle de l'essence de cajeput et de celle de l'essence de girofles. Elle donne avec l'acide nitrique un liquide cramoisi, d'où l'eau précipite une résine rouge. (SCHLOSS.)

Essence de pechurim.—Les fèves de pechurim (*Laurus Pichurim*) donnent, suivant BONASTRE, une huile essentielle et une espèce de camphre solide qu'on obtient par la distillation avec de l'eau. Lorsqu'on ajoute à l'eau de l'acide sulfurique il ne passe qu'une huile liquide; celle-ci est plus légère que l'eau, jaune pâle, d'une odeur de laurier et de sassafras, et très soluble dans l'alcool. Lorsqu'elle renferme de l'essence concrète, elle est d'un blanc sale, moins odorante, d'une saveur âcre et amère, se fige déjà à une température moyenne, et brunit à l'air. La partie

concrète est blanche et cristalline à l'état pur, possède de l'éclat et une saveur légèrement aromatique, est presque sans odeur, se volatilise sans décomposition, et se dissout à chaud dans l'alcool et l'éther.

Essences oxigénées diverses.

Essence de safran. — Les stigmates du *Crocus sativus* donnent une huile essentielle par la distillation avec de l'eau. Elle est jaune, très fluide, plus pesante que l'eau, possède l'odeur du safran et une saveur âcre et amère. Elle se transforme à la longue en une matière blanche, cristalline, plus légère que l'eau et qui se forme déjà en partie à la distillation.

Essence de bergamote. — On l'obtient en soumettant à la presse le zeste des bergamotes (*Citrus Limetta bergamium* ou *Citrus Bergamia Risso*). Telle qu'on la trouve dans le commerce, elle est d'un jaune clair, quelquefois verdâtre ou brunâtre, très fluide, et d'une odeur fort agréable qui participe à la fois de celle des oranges et des citrons. Sa densité est de 0,873 ou de 0,885.

Le liquide aqueux qui se sépare de l'essence brute réagit acide et renferme de l'acide acétique. (Ohme.) Quelquefois, dit-on, il renferme aussi de l'acide benzoïque.

L'essence de bergamote dépose à la longue un stéaroptène auquel Ohme a donné le nom de *bergaptène*. On obtient ce corps à l'état de pureté en le dissolvant dans l'alcool bouillant, après en avoir enlevé les portions huileuses au moyen de l'éther; il se prend alors en aiguilles déliées, qui fondent à 206° et se concrètent par le refroidissement en une masse cristalline. Il est incolore, sans odeur, soluble dans l'alcool, l'éther, l'eau bouillante et la potasse caustique. L'acide sulfurique le colore en rose. L'acide nitrique n'y agit pas à froid; à chaud, il le décompose sans produire de l'acide oxalique. Ni le gaz hydrochlorique ni le gaz ammoniac ne s'y unissent. Sa solution alcoolique n'est point précipitée par une solution alcoolique d'acétate de plomb (Mulder). Les analyses de Mulder et d'Ohme s'accordent entre elles et conduisent, pour ce stéaroptène, à la formule $C_3 H_2 O$.

Soubeiran et Capitaine ont analysé une essence de bergamote qui avait été distillée sans autre traitement. La première portion renfermait du carbone, de l'hydrogène et de l'oxigène dans un rapport tel qu'on pouvait la considérer comme un hydrate de camphène; Ohme avait tiré la même conclusion de ses analyses de l'essence distillée avec de l'eau. Il la représente par 3 (C_{10} H_{16}) + 2 H_2 O. Dans les dernières portions, il s'est trouvé un grand excès d'oxigène, de sorte que Soubeiran et Capitaine sont d'avis que l'essence de bergamote renferme une ou deux essences de la classe des camphènes, un hydrate et une huile oxigénée produite par l'action de l'air.

Ces chimistes l'ont mise en contact avec de l'acide phosphorique anhydre, afin d'enlever toute l'eau qu'elle renfermait; la portion qui surnageait le liquide acide présentait exactement la composition du camphène. Une autre portion de l'essence s'était combinée avec l'acide phosphorique et avait donné une espèce d'acide vinique, *l'acide phospho-bergamique.*

Le gaz hydrochlorique ne donne qu'une combinaison liquide avec l'essence de bergamote; elle renferme 27,81 de chlore. (Soubeiran et Capitaine.) Ohme n'avait trouvé que 7,69 chlore dans la combinaison qu'il avait préalablement distillée avec de l'eau, ce qui l'avait sans doute décomposée.

L'essence de limette ressemble à celle de bergamote; son odeur n'est pas tout à fait la même, mais elle est néanmoins fort aromatique; sa saveur est âcre, amère et camphrée. Sa densité est de 0,931. Elle rougit fortement le tournesol.

Essence de roses. — On l'extrait des diverses variétés de *Rosa centifolia, moschata, sempervirens*, etc. Elle est jaune, épaisse, et se prend par le froid en une masse butyreuse, composée de feuillets transparents, incolores et brillants. Cette masse ne redevient entièrement liquide qu'à 28 ou 30°.

A l'état divisé, son odeur est très agréable; mais aspirée en masse elle cause des maux de tête. Sa saveur est aromatique et suave.

Elle ne rougit pas le tournesol. L'iode n'y agit que lentement en la résinifiant en partie. Sa densité est de 0,832. 1000 parties

d'alcool de 0,806 n'en dissolvent à 14° que 7 1/2 parties et à 22° 33 parties. 1 partie d'essence exige 8,000 parties d'eau pour s'y dissoudre.

Cette essence est un mélange de stéaroptène et d'une huile liquide qui n'a pas encore été examinée. De Saussure, Goebel, Blanchet et Sell n'ont pas obtenu les mêmes résultats dans leurs analyses de ce mélange, ce qui provient sans aucun doute de ce que les proportions de stéaroptène et d'huile liquide y varient. Voici ces analyses :

	De Saussure.	Goebel.	Blanchet et Sell.
Carbone	— 82,05	— 69,66	— 75,11
Hydrogène	— 13,12	— 16,06	— 12,13
Oxigène	— 3,92	— 14,28	— 12,76

On obtient le stéaroptène à l'état de pureté, en épuisant l'essence par de l'alcool, dissolvant le résidu dans l'éther et précipitant par l'alcool. Il forme des feuillets cristallins fusibles à 35°, et qui conservent jusqu'à 25° la consistance du beurre. Leur point d'ébullition est entre 280° et 300° ; ils sont très peu solubles dans l'alcool, très solubles au contraire dans l'éther et les huiles essentielles. L'acide sulfurique les dissout avec une couleur brune. L'acide hydrochlorique et l'acide nitrique ne les attaquent que fort peu. L'acide acétique et la potasse caustique les dissolvent ; l'ammoniaque est sans action sur eux. De Saussure, Blanchet et Sell y ont trouvé 85,96 carbone et 14,04 hydrogène, nombres qui correspondent au rapport $C\ H_2$.

L'essence de roses est souvent falsifiée avec d'autres essences, et même avec de l'huile grasse. Celle qui vient de Turquie est la meilleure.

Essence de bois de Rhodes. — Le bois de Rhodes (*Convolvulus scoparius*) renferme une huile essentielle avec laquelle on falsifie quelquefois l'essence de roses. Elle est liquide, jaunâtre, rougit avec le temps, possède une odeur de roses et une saveur amère et aromatique.

Essence de géranium. — Les fleurs de *Pelargonium Radula* donnent une essence composée d'aiguilles cristallines et blanches, qui fondent à 20°, ont une odeur qui tient à la fois de celle des

roses et du *Geranium Robertianum*. Elle a une saveur suave, et s'emploie quelquefois pour falsifier l'essence de roses.

Essence de cajeput.—L'essence de cajeput s'extrait du *Melaleuca Leucodendron* et du *Melaleuca Cajeputi Roxb.* Le mot *cajeput* signifie, dans la langue des habitants des Moluques, l'*arbre blanc.*

Cette essence est ordinairement vert pâle, teinte qui, en partie, est propre à l'essence, en partie provient du cuivre des vases dans lesquels on l'expédie. Elle est très fluide; aspirée en masse, son odeur est désagréable; à l'état d'extrême division, elle est au contraire assez suave, comme celle du camphre et du romarin; sa saveur est fraîche comme celle de la menthe. Elle ne réagit pas acide. Sa densité est de 0,978.

Par la distillation, on peut la dédoubler en deux huiles particulières : les premiers $\frac{7}{8}$ qui passent sont incolores, d'une densité de 0,897 ; à la fin, elle distille une huile verte, ayant une densité de 0,920. (LEVERKOEHN.)

BLANCHET et SELL ont décrit une essence non falsifiée ayant une densité de 0,927 ; elle bouillait à 175°, en donnant une huile incolore de 0,919 et bouillant à 173° ; il ne restait qu'un peu de résine qui ne laissait pas de cendres. L'iode se dissolvait dans l'huile rectifiée sans faire explosion; le potassium s'y oxidait sans colorer le liquide. L'acide sulfurique la brunissait légèrement à froid, l'acide nitrique n'y exerçait aucune action. Les mêmes chimistes y ont trouvé 77,90 — 78,11 carbone, 11,57 — 11,38 hydrogène, 10,53 — 10,51 oxigène, nombres qui correspondent à la formule C_{10} H_{18} O.

Les feuilles d'*Eucalyptus resinifera*, ainsi que de beaucoup d'autres variétés d'eucalyptus, fournissent beaucoup d'huile essentielle analogue à celle de cajeput.

Essence de muscades. — On l'obtient en distillant avec de l'eau les noix du muscadier (*Myristica moschata*). Elle est jaune pâle, très fluide, aromatique, et d'une densité de 0,92. Elle se compose d'une huile légère et fluide et d'un principe cristallin, plus pesant que l'eau et fusible au dessous de 100° ; ce dernier est la *myristicine* de JOHN. — MULDER l'a examiné plus particulièrement : il y a trouvé 63,28 carbone, 10,51 hydrogène et 26,13 oxigène. La combinaison de ce corps avec l'acide hydro-

chlorique contenait $\frac{1}{32}$ de plus d'hydrogène que le corps à l'état libre; MULDER calcule d'après cela, et en se fondant sur la quantité de chlore qu'il y avait trouvée, le poids atomique 1922,6 et la formule $C_{16}\ H_{32}\ O_3$ pour le stéaroptène.

Essence de macis. — On l'extrait de l'arille ou macis qui enveloppe la coque osseuse de la muscade. Elle est probablement identique à la précédente; l'une et l'autre donnent avec les alcalis des combinaisons savonneuses.

Essence de cardamome. — Les fruits de l'*Amomum repens*, etc., renferment, suivant TROMMSDORFF, 4 pour cent d'une huile essentielle, incolore ou jaunâtre, d'une odeur aromatique et camphrée, et d'une saveur brûlante. Sa densité est de 0,945. L'alcool, l'éther, les huiles grasses, les huiles essentielles, l'acide acétique concentré et la potasse caustique la dissolvent. Elle ne détone pas avec l'iode. Avec l'acide sulfurique fumant, elle se boursouffle considérablement en donnant une résine jaune; quelquefois elle s'enflamme au contact de cet acide.

Essence de galanga. — La racine de Galanga (*Alpinia Galanga*) renferme une essence jaunâtre, douée d'une saveur camphrée et d'une odeur qui ressemble à celle de l'essence de cajeput. L'essence de galanga est plus légère que l'eau, peu volatile, et s'épaissit à l'air en perdant son odeur. Elle se dissout aisément dans l'alcool et l'éther, et peu dans les lessives alcalines. (NEUMANN et BUCHHOLZ.)

Essence de tonka ou *coumarine.* — Les fèves de Tonka (*Dipterix odorata* Willd.) renferment un principe cristallin qui en a été extrait par BOULLAY et BOUTRON-CHARLARD. Pour l'obtenir, on épuise les fèves par de l'éther; la dissolution renferme de l'huile grasse et le principe essentiel. Après l'évaporation de l'éther, on traite le résidu par de l'alcool, qui laisse l'huile grasse. La coumarine cristallise alors dans la dissolution alcoolique.

Ce principe possède une saveur âcre et chaude, et une odeur aromatique; il est plus pesant que l'eau. L'eau froide ne le dissout que fort peu; suivant BUCHNER, il faut, pour la dissoudre, 400 parties d'eau de 15°, et 45 parties d'eau bouillante. Elle se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les huiles volatiles. Ces solutions n'agissent pas sur le tournesol.

D'après DELALANDE, la coumarine renferme C_{18} H_{14} O_4 ; la potasse caustique la transforme en acide salicylique.

Essence de zédoaire.— La racine de *Curcuma zedoaria* Roxb. renferme une essence jaunâtre, épaisse, trouble, et qui possède une odeur et une saveur camphrées. Elle se dissout aisément dans l'alcool et l'éther. D'après NEUMANN, elle se compose de deux essences, dont l'une est plus pesante, l'autre plus légère que l'eau ; selon GEOFFROY, elle renferme également un principe concret.

Essence d'acorus. — On l'extrait de l'*Acorus Calamus* L. Elle est jaune ou brunâtre, d'une saveur aromatique très pénétrante et d'une saveur amère et épicée. Elle ne rougit pas le tournesol, et dissout l'iode sans s'échauffer. Sa densité est de 0,962.

Essence de cèdre. — Le bois de cèdre de Virginie fournit une essence solide, molle et blanche ou légèrement colorée ; elle se fige à 27° et bout à 275°. Elle se compose d'un mélange de deux principes dont l'un est solide et cristallisé, et l'autre liquide.

Le principe solide présente une odeur aromatique qui rappelle celle des crayons Conté. Sa saveur n'est pas prononcée. Il fond à 74° et bout à 282° ; il se dissout très peu dans l'eau et beaucoup dans l'alcool, surtout à chaud. Sa composition se représente par C_{32} H_{32} O_2 = 4 volumes de vapeur. (WALTER.)

Sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre, cette essence concrète donne un hydrogène carboné C_{32} H_{16} = 4 volumes de vapeur. Il bout à 248° ; sa densité est de 0,984 à 14°5. WALTER lui donne le nom de *cédrène*.

L'essence de cèdre liquide a la même composition que le cédrène ; toutefois, son odeur est plus suave. Il est possible que ces deux corps soient identiques. (*Annal. de chimie et de physique*, 3e série. Tome I, page 498.)

Essence de valériane. — La racine de valériane (*Valeriana offic.* L.) donne une essence jaunâtre qui brunit à la longue en s'épaississant. Son odeur est très désagréable, sa saveur est amère et camphrée. Elle rougit le tournesol en raison de l'acide valérianique qu'elle renferme. Elle dissout l'iode sans s'échauffer. Sa densité est de 0,944.

Suivant BONASTRE, elle se colore en bleu par l'acide nitrique, et donne à chaud de l'acide oxalique. A — 20° elle dépose du stéaroptène.

Suivant les recherches de GERHARDT et CAHOURS, l'essence de valériane se compose d'une huile oxigénée et d'un hydrogène carboné. L'hydrogène carboné s'obtient à l'état de pureté quand on distille l'essence sur de la potasse en fusion ; il a la même composition que l'essence de térébenthine.

L'huile oxigénée se transforme par la potasse en acide valérianique.

En traitant l'essence de valériane par de l'acide nitrique, et en saturant ensuite la masse par du carbonate de potasse, on peut en retirer par la distillation une forte quantité de camphre. (GERHARDT et CAHOURS.)

Essence de rue. — La rue (*Ruta graveolens*) donne une huile jaunâtre ou d'un vert pâle, peu fluide, d'une odeur désagréable et d'une saveur âcre et amère. Cette huile ne rougit pas le tournesol. Sa densité est de 0,837. Elle distille sans altération entre 218 et 245°, et renferme 76,60 carbone, 12,59 hydrogène, 10,81 oxigène, nombres qui conduisent à la formule C_{28} H_{56} + 3 O. Cette composition a été vérifiée par la densité de la vapeur = 7,69. L'essence se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec une belle couleur brun-rouge, et s'en sépare par l'eau sans avoir subi d'altération. Le gaz hydrochlorique paraît y agir. Le chlore et l'acide sulfurique fumant la décomposent. (WILL.)

Essence de cascarille. — On extrait de la cascarille (*Croton Elateria*) une essence jaune, quelquefois verte ou bleue, d'une odeur forte et d'une saveur aromatique et amère. Sa densité est de 0,938. Elle dissout l'iode sans s'échauffer sensiblement.

VOELKEL a examiné une essence qui était d'un jaune foncé, et dont la densité était de 0,909 et le point d'ébullition à 180° ; elle lui a donné, par une distillation fractionnée, une huile bouillant à 173°, d'une densité de 0,862 et renfermant 86,93 carbone, 10,48 hydrogène et 2,59 oxigène. La dernière portion du liquide distillé avait la consistance d'une huile grasse, et contenait 82,02 carbone, 10,26 hydrogène et 7,72 oxigène. Ces résultats permettent de croire que l'essence de cascarille est un

mélange d'une huile oxigénée peu volatile et d'un hydrogène carboné plus volatil.

Essence d'oliban. En distillant avec de l'eau l'encens d'Afrique (résine de *Juniperus Lycia* et *Thurifera*), on obtient 4 pour cent environ d'une huile volatile, incolore, et qui a presque l'odeur de l'essence de térébenthine. Sa densité est de 0,866. Ses propriétés la rapprochent beaucoup de l'essence d'élémi. STENHOUSE y a trouvé 84,66 — 85,23 carbone, 11,26 hydrogène et 3,67 — 3,48 oxigène, nombres qui correspondent à la formule $C_{35} H_{60} O$; c'est, comme on le voit, la composition que KANE assigne à l'essence de *Mentha viridis*.

Essence de myrrhe. — La résine de l'*Amyris Kataf*, *Balsamodendron Myrrha* Ehrenb. renferme, suivant BRACONNOT et BRANDES, 2 ½ pour cent d'une huile essentielle, incolore, très fluide, de l'odeur de la résine, et d'une saveur d'abord suave, puis balsamique et camphrée. Elle s'épaissit à l'air en jaunissant. Elle se dissout aisément dans l'alcool, l'éther et les huiles. L'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide hydrochlorique la transforment en un liquide rouge qui est troublé par l'eau.

Essence de galbanum. — On peut également extraire une huile essentielle de la résine de *Galbanum officin.*; suivant MEISSNER 3 1/2 pour cent, et d'après PELLETIER 6 pour cent. Elle est incolore, d'une densité de 0, 92; d'une saveur âcre, puis fraîche et amère. Elle se mélange aisément avec l'alcool absolu, l'éther et les huiles grasses. Par la distillation sèche du galbanum, on obtient une huile empyreumatique, qui est bleue à une certaine époque de l'opération.

Essence de sagapénum. — Le sagapénum (résine de *Ferula persica*) donne une huile essentielle qui a une odeur alliacée, et une saveur d'abord suave puis amère. A l'air, elle perd peu à peu son odeur d'ail, et prend en s'épaississant l'odeur de la térébenthine et du camphre. L'acide nitrique concentré n'y agit pas à froid; à chaud, il produit de l'acide oxalique en même temps que l'essence devient rouge et s'épaissit. L'acide sulfurique lui communique instantanément une couleur rouge foncé. L'alcool et l'éther la dissolvent aisément.

Essence de cyprès. — Elle s'extrait du *Cypressus sempervirens*. On l'emploie comme anthelmintique, ainsi que pour préserver les fourrures des mites.

Essence de thuja (*occidentalis*). — Elle est vert jaunâtre, de l'odeur de la tanaisie et d'une saveur camphrée. On l'emploie comme vermifuge.

Essence de serpentaire. — La serpentaire de Virginie (*Aristolochia Serpentaria*) donne une essence qui ressemble beaucoup par l'odeur à l'essence de valériane.

Essence de fernambouc. — CHEVREUL a extrait du fernambouc (*Caesalpinia crista*) une essence qui a l'odeur et la saveur du poivre, et la propriété de réduire promptement le perchlorure d'or.

Essence d'hedwigia. — BONASTRE a extrait une huile particulière, en distillant avec de l'eau la résine d'*Hedwigia balsamifera*. Elle est plus pesante que l'eau, jaunâtre, d'une odeur semblable à celle de l'essence de térébenthine, et d'une saveur brûlante. A froid, elle se colore en rouge avec l'acide nitrique; à chaud, elle donne avec lui une résine jaune. Avec l'acide hydrochlorique, elle prend une couleur cerise. Elle se dissout dans 4 parties d'alcool et en toutes proportions dans l'éther.

Essence de bouleau. — Les feuilles et les fleurs non épanouies du bouleau (*Betula alba*) donnent par la distillation avec de l'eau une huile incolore ou jaunâtre, très fluide, et d'une odeur balsamique qui, à l'état d'extrême division, tient de l'odeur des roses. Sa saveur est d'abord suave, puis âcre et aromatique. Elle se concrète aisément par le froid, et on peut alors en séparer un stéaroptène insipide. GRASMANN l'a proposée comme médicament.

Essence de l'écorce de winter. — On trouve environ 1/3 pour cent d'huile essentielle dans l'écorce de *Wintera aromatica* L.; elle est jaune, d'une odeur pénétrante, d'une saveur amère semblable à celle de la térébenthine. A la longue, elle dépose du stéaroptène.

L'essence de l'écorce de *Canella alba Murray* est épaisse, jaune foncé, et plus pesante que l'eau. (CARTHEUSER.)

Essence de peuplier. — On l'obtient en distillant avec de l'eau

les fleurs non épanouies du peuplier (*Populus nigra*). Elle est incolore, d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther. Elle est plus pesante que l'eau. (PELLETIER.)

Essence de dahlia.— Les tubercules du *Dahlia pinnata* fournissent une huile essentielle plus légère que l'eau, qui se résinifie aisément à l'air. Dans l'eau, elle se concrète à la longue, de manière à déposer des cristaux, qui, dit-on, sont de l'acide benzoïque; l'huile séparée de ces cristaux ne se concrète plus. (PAYEN.)

Essence de thé.—Elle se concrète aisément, présente une couleur citronée, est plus légère que l'eau, possède à un haut degré l'odeur du thé, et étourdit tellement qu'à certaine dose elle peut agir comme poison. Combinée avec le tannin, elle exerce sur l'économie une action diurétique et diaphorétique. La plus grande partie de cette essence se volatilise par la dessiccation des feuilles de thé, de sorte qu'on en retire alors à peine 1 pour cent, même en employant le meilleur thé vert, connu sous le nom de *Haysan*. MULDER a préparé cette essence en épuisant le thé par l'éther, évaporant à 25° la plus grande partie du liquide, ajoutant de l'eau et distillant. L'eau a été enlevée au moyen du chlorure de calcium, et l'éther par l'évaporation spontanée à l'air.

Essence de tilleul. — Les fleurs de tilleul donnent une essence incolore, très fluide, et qui a peu de tendance à s'oxigéner. L'iode s'y dissout sans s'échauffer.

Essence de sureau. — Les fleurs de sureau renferment une huile cristalline, blanc-verdâtre, et d'une saveur d'abord amère, puis fraîche. Elle ne réagit pas acide. On peut l'obtenir en distillant les fleurs récemment cueillies avec une dissolution de sel marin.

Essence de jasmin. — Cette huile essentielle se rencontre en petite quantité dans les fleurs de jasmin (*Jasminum offic.*), et s'obtient, comme l'essence de roses, en traitant les fleurs fraîches par de l'huile grasse. Elle dépose à 0° un stéaroptène blanc, cristallise en lamelles brillantes, inodores, d'une saveur camphrée, fusibles à 12,5°, plus légères que l'eau, peu solubles dans ce liquide, très solubles dans l'alcool, l'éther et les huiles. Ces cristaux s'échauf-

fent légèrement avec l'iode, en donnant un composé rouge qui prend peu à peu une couleur vert-pré. L'acide nitrique les dissout aisément; l'acide hydrochlorique et l'acide sulfurique ne les dissolvent qu'en partie. Ils sont insolubles dans l'acide acétique; le potassium ne s'y oxide pas.

Essence de syringa.—Les fleurs de syringa donnent une huile épaisse composée d'une matière fluide et d'une autre substance céreuse, que l'on peut isoler à l'aide du filtre.

Essence d'acacia.—Elle ressemble à la précédente.

Essence de muguet.—Les fleurs du muguet (*Convallaria majalis*) renferment un principe cristallin, plus léger que l'eau et insoluble dans ce liquide. (HERBERGER).

Essence de l'arbre à brai.— Elle a été extraite par BONASTRE de la résine de l'arbre à brai. Elle est vert-jaunâtre, d'une odeur forte, plus légère que l'eau, et se colore en rouge par l'acide nitrique.

Essence de l'arbre du lançon. — Elle a été obtenue par BONASTRE; elle est jaune pâle, de l'odeur du tan, et plus légère que l'eau. L'acide nitrique la colore d'abord en rose, puis en violet, et enfin en brun-noir.

Essence de myrica. — Les feuilles du *Myrica Gale* donnent une petite quantité d'huile essentielle (24 livres en donnent 42 grains). Elle est jaune foncé, possède l'odeur de la plante, une saveur d'abord suave, puis âcre et astringente. A 12°, elle se solidifie en déposant $\frac{7}{10}$ de son poids de stéaroptène. Sa densité est de 0,876. 100 parties d'alcool n'en dissolvent que 2 $\frac{1}{2}$ parties. Elle est très soluble dans l'éther. L'iode la colore en vert, sans détoner.

L'essence brute renferme 81,75 carbone, 3,00 hydrogène et 15,25 oxigène. (RABENHORST.)

Essence de castoréum.—Le castoréum donne par la distillation avec de l'eau une essence jaunâtre de la consistance de l'huile d'olive, tantôt plus légère, tantôt plus pesante que l'eau, de l'odeur du castoréum et d'une saveur âcre et amère. Elle est très soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'eau.

On peut également extraire des huiles essentielles des feuilles de *Diosma crenata*, de la résine de courbarille, des feuilles de *Chenopodium ambrosioides*, de *Ledum palustre*, etc. Ces huiles

sont peu connues et ressemblent en grande partie aux précédentes par leurs caractères.

ESSENCES SULFURÉES.

Essence de moutarde noire et corps congénères.

Formule : C_8 H_{10} N_2 S_2 (LOEWIG).

Pour préparer l'huile essentielle de moutarde noire (*Sinapis nigra* L.) on pile la graine, et, après en avoir extrait l'huile grasse au moyen de la presse, on l'humecte d'eau et on l'abandonne à elle-même pendant plusieurs heures ; car l'essence n'est pas contenue toute formée dans la graine, elle ne se produit que par l'action de l'eau, à peu près comme l'essence d'amandes amères. Le produit qui, à la distillation, se condense avec les vapeurs d'eau est jaunâtre et a une densité de 1,038. On l'obtient incolore en le distillant seul ou avec de l'eau ; alors sa densité est de 1,015. La densité de sa vapeur est de 3,4 ; il bout à 143°. (DUMAS et PELOUZE.)

En maintenant l'essence de moutarde pendant plusieurs heures à 100°, on obtient suivant ROBIQUET et BUSSY une petite quantité d'une huile très fluide, incolore, d'une légère odeur éthérée, et qui, sans se mélanger avec l'eau, lui communique une saveur douceâtre. D'après les mêmes chimistes, l'essence de moutarde bout, à feu nu, à 110° ; mais son point d'ébullition s'élève peu à peu jusqu'à 155°, température où il reste constant. Il passe alors une huile incolore d'une densité de 1,015. La portion qui a passé la première commence déjà à bouillir à 90° ; jusqu'à 130°, il distille une huile très colorée d'une densité de 0,986 ; celle qui passe entre 130 et 155° est incolore et a une densité de 1,009. 100 parties d'eau dissolvent 2 parties d'essence. L'alcool et l'éther la dissolvent aisément ; l'eau en sépare l'essence. Le phosphore et le soufre s'y dissolvent à chaud en grande quantité ; par le refroidissement, ces corps se séparent de l'essence à l'état cristallin. Elle absorbe le chlore en dégageant de l'acide hydrochlorique.

Lorsqu'on la chauffe avec du potassium, il se produit une explosion, et on obtient du sulfure de potassium et du sulfocyanure

de potassium. Chauffée avec une lessive de potasse, elle donne naissance à de l'ammoniaque, à du sulfure de potassium et à du sulfocyanure de potassium ; il se produit en outre un corps qui n'a pas encore été examiné. (DUMAS et PELOUZE.)

L'ammoniaque se combine directement avec l'essence de moutarde en produisant un corps blanc, très bien cristallisé. (Voir plus bas, *Combinaison de l'essence de moutarde avec l'ammoniaque.*)

L'essence de moutarde s'échauffe au contact de l'acide nitrique, en dégageant du deutoxide d'azote et de l'acide hyponitrique, tandis qu'elle devient d'abord verte, puis jaune-rougeâtre en s'épaississant. Par une action prolongée, l'essence disparaît entièrement en formant une masse poreuse, résinoïde et d'un jaune de soufre, à laquelle LOEWIG a donné le nom de *résine nitrosinapique* (nitrosinapylharz). L'eau et l'alcool ne la dissolvent pas ; l'éther ne la dissout que fort mal. La potasse caustique la dissout, et les acides l'en précipitent à l'état de flocons jaunes. Lorsqu'on épuise l'action de l'acide nitrique, cette résine se décompose en acide sulfurique et acide oxalique, en produisant en même temps un nouvel acide très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther et l'alcool, non cristallin, et qui se dessèche en une masse rouge. Ce nouvel acide donne des précipités jaunes avec les sels d'argent et de plomb. La potasse caustique en dégage de l'ammoniaque, et l'acide nitrique concentré le transforme en acide oxalique.

Lorsqu'on traite à chaud l'essence de moutarde par de l'oxide de plomb récemment précipité, et que l'on évapore à siccité au bain-marie, cet oxide s'empare de tout le soufre de l'essence. Si l'on distille le mélange avec de l'eau, au bain-marie, il passe un liquide ammoniacal. Le résidu renferme du sulfure de plomb, ainsi qu'une matière cristalline, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et à laquelle SIMON a donné le nom de *sinapoline*. Ce principe fond à 90°, et se décompose entre 170 et 180°. L'acide nitrique le transforme en un acide particulier et en acide sulfurique. Sa composition se représente par $C_{14}\ H_{24}\ N_4\ O_2$.

Combinaison de l'essence de moutarde noire avec l'ammoniaque.—L'ammoniaque se combine directement avec l'essence

de moutarde, en produisant un corps blanc et cristallisé en prismes à base rhombe. Ces cristaux renferment $C_8 H_{16} N_4 S_2$ ou bien

$$C_8 H_{10} N_2 S_2 + N_2 H_6.$$

Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, inodores, amers, fusibles à 70°, et se concrètent par le refroidissement en une masse cristalline. Leur solution est neutre.

La potasse en dissolution ne les attaque que fort lentement en produisant du sulfure de potassium, du sulfocyanure de potassium et de l'ammoniaque. Les acides étendus n'y exercent aucune action.

Le perchlorure de mercure occasionne dans leur solution un précipité blanc, le perchlorure de platine un précipité jaune (WILL et VARRENTRAPP); le nitrate d'argent y produit un précipité blanc (ASCHOFF) qui renferme suivant LOEWIG 1 atome de la combinaison ammoniacale uni à 1 atome de nitrate d'argent.

Lorsqu'on essaie d'enlever à ces cristaux leur ammoniaque au moyen de l'acide nitrique, on obtient les produits de décomposition de l'acide nitrique et de l'essence de moutarde.

Lorsqu'on broie cette combinaison ammoniacale avec 5 parties de bioxide de mercure, le mélange s'échauffe, et il se produit du sulfure de mercure, ainsi qu'une substance non cristalline qui se dessèche en une masse visqueuse, et se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Cette substance a une très forte réaction alcaline, ne dégage pas d'ammoniaque au contact des alcalis, décompose à chaud les sels ammoniacaux, et sature les acides. (BUSSY et ROBIQUET.)

Suivant SIMON, on obtient la même substance avec l'oxide de plomb récemment précipité. Mais ce produit, dit-il, renferme deux matières particulières dont l'une seulement possède des propriétés alcalines; l'autre est solide et insoluble dans l'éther. (Voyez aussi, au chapitre des ALCALIS ORGANIQUES, les paragraphes concernant les alcaloïdes qui dérivent de l'essence de moutarde.)

Myrosyne.—La moutarde noire et la moutarde blanche renferment un principe analogue à l'émulsine (tome 1, page 276), et

auquel Bussy a donné le nom de *myrosyne*. On l'obtient en épuisant la moutarde blanche avec de l'eau froide, et évaporant le liquide filtré jusqu'à consistance de sirop, à une température qui ne doit pas dépasser 40°. On la traite ensuite par de l'alcool qui précipite la myrosyne. Après avoir dissous le précipité dans l'eau, on évapore à siccité à une douce chaleur.

Ce principe ressemble beaucoup à l'émulsine par ses propriétés physiques; il donne avec l'eau une solution mucilagineuse et transparente qui se coagule par la chaleur seule déjà à 60°, et plus facilement encore par l'alcool et les acides. On n'est pas encore parvenu à le dépouiller entièrement d'albumine.

On ne peut pas extraire ce principe de la moutarde noire, car cette graine renferme en même temps de l'acide myronique qui, sous l'influence de l'eau, convertit la myrosyne en huile essentielle. Il est du reste facile de constater l'identité de la myrosyne contenue dans la moutarde blanche et dans la moutarde noire; on n'a qu'à rendre inefficace la myrosyne de la moutarde noire en la coagulant à l'aide de la chaleur ou de l'alcool, de manière qu'en la délayant dans l'eau on n'obtienne plus d'huile essentielle. Si alors on la mélange avec de la myrosyne extraite de la moutarde blanche, la production de l'huile essentielle a lieu comme dans les conditions ordinaires, et sans que la quantité en soit moindre.

Ni l'émulsine des amandes amères, ni la levure de bière ne donnent de l'huile essentielle avec l'acide myronique; d'un autre côté, l'amygdaline ne donne pas non plus d'essence d'amandes amères lorsqu'on la met en contact avec cette myrosyne ou avec la levure de bière.

Acide myronique.—Il se rencontre, suivant Bussy, en combinaison avec la potasse dans la graine de moutarde noire. On l'en extrait en décomposant le myronate de potasse par de l'acide tartrique, ou bien le myronate de baryte par de l'acide sulfurique.

L'acide myronique est incolore et d'une saveur amère; il réagit sensiblement acide, et s'obtient à l'état d'une masse sirupeuse, non cristalline. Il n'est pas volatil, se dissout dans l'eau et l'alcool, et est peu soluble dans l'éther. Sa dissolution se dé-

compose par une ébullition prolongée en dégageant de l'hydrogène sulfuré.

L'acide nitrique le dissout; lorsqu'on chauffe le mélange, il exhale des vapeurs rouges, et l'on y découvre alors de l'acide sulfurique.

Ce nouvel acide renferme du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du soufre et de l'oxigène. Bussy n'en a pas encore publié l'analyse.

Il forme avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, la baryte, la chaux, le plomb et l'oxide d'argent des sels solubles dans l'eau, inodores, amers, et dont les solutions donnent, au contact de la myrosyne, de l'huile essentielle de moutarde noire.

Myronate de potasse.—Pour extraire ce sel de la graine de moutarde, on la pulvérise, et, après l'avoir bien séchée, on la soumet à la presse afin d'éloigner l'huile grasse; puis on l'épuise par l'alcool de 85°, on l'exprime de nouveau et on la traite par l'eau. La dissolution aqueuse ayant été évaporée, on la traite par l'alcool qui sépare les substances mucilagineuses. Le liquide filtré donne par l'évaporation des cristaux de myronate de potasse que l'on obtient purs par des lavages à l'alcool.

Ils sont inaltérables à l'air, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu; leur saveur est amère et fraîche; ils ne perdent pas d'eau à 100°; à une température plus élevée, ils se décomposent en laissant du sulfate de potasse. Leur solution n'est point précipitée par les sels métalliques; l'acide tartrique et le perchlorure de platine y décèlent la présence de la potasse.

Sinapisine. — En épuisant la moutarde noire par de l'alcool absolu, évaporant la solution, et traitant le résidu par de l'éther, Simon a obtenu un principe indifférent, la *sinapisine*, qui se comporte à peu près comme les corps gras cristallins non saponifiables. Si l'on traite le résidu de la graine par une dissolution de carbonate de soude, et qu'on distille le mélange après l'avoir sursaturé par de l'acide sulfurique, il se condense avec les vapeurs aqueuses un acide qui ressemble à l'acide acétique ou à l'acide formique. Cet acide particulier forme des sels très solubles et qui cristallisent difficilement. Le sel de plomb se dissout déjà dans 4 ou 5 parties d'eau.

Lorsqu'on traite la moutarde blanche par de l'eau, après en avoir separé l'huile grasse par la presse, il ne se produit pas d'huile essentielle, bien que la graisse renferme de la myrosyne; mais on obtient une substance âcre particulière. On peut également empêcher la formation de l'essence, en épuisant d'abord la graine par de l'alcool ou en la soumettant à l'action de la chaleur.

Le traitement préalable de la graine par l'éther est sans aucune influence.

Suivant HENRY et GAROT, on obtiendrait, par le procédé employé par BUSSY pour l'extraction du myronate de potasse, la même substance avec la moutarde blanche et la moutarde noire (*Sulfo-sinapine, sinapine* de BERZÉLIUS). Mais il est clair que ces chimistes ont négligé la potasse qui forme une partie essentielle du principe de la moutarde noire. Du reste, il ne serait guère possible que le principe de la moutarde blanche fût identique à celui de la moutarde noire; car, puisque les deux graines renferment, d'après BUSSY, de la myrosyne, il faudrait nécessairement qu'en contenant aussi du myronate de potasse elles donnassent toutes deux de l'huile essentielle.

Essences sulfurées autres que l'essence de moutarde.

Essence de raifort. — L'essence de raifort (*Cochlearia armoracea*) est jaune pâle, plus pesante que l'eau, et peu soluble dans ce liquide, tout en lui communiquant sa saveur mordicante et âcre, et son odeur pénétrante. Cette solution ne réagit pas sur le papier tournesol; les sels de plomb et d'argent en sont précipités à l'état de sulfures. L'essence de raifort est très soluble dans l'alcool.

A la longue, elle se transforme entièrement en aiguilles douées d'un éclat argenté, et qui ont la même odeur et la même saveur que l'huile essentielle. Ces cristaux sont fusibles, se volatilisent sans résidu et sont peu fort solubles dans l'alcool.

C'est à cette essence que le raifort doit son action vésicante.

Essence de cochléaria. — Les feuilles de cochléaria (*Cochlearia officinalis*) donnent une essence qui ressemble beaucoup à la précédente, même par l'odeur; elle est plus pesante que l'eau,

très soluble dans l'esprit de vin, et distille avec les vapeurs alcooliques.

Essence d'ail. — L'ail (*Allium sativum*) donne une huile essentielle quand on le distille avec de l'eau. Cette essence est très volatile et passe déjà au commencement de la distillation. Elle est plus pesante que l'eau, très soluble dans l'alcool, d'une odeur pénétrante et d'une saveur forte comme celle des essences précédentes. Appliquée sur la peau, elle l'attaque en causant des douleurs assez fortes. Elle colore, dit-on, en noir l'hydrate de protoxide de fer récemment précipité; elle ne produit pas le même effet sur l'oxide de bismuth ni sur l'oxide de plomb.

Les oignons (*Allium Cepa*) fournissent une huile essentielle analogue à celle d'ail.

Essence d'assa fœtida. — On l'extrait d'une espèce de gomme-résine qui s'écoule du *Ferula Assa fœtida.* Elle est limpide, plus légère que l'eau, d'une odeur repoussante, et d'une saveur d'abord suave puis âcre. Elle se dissout aisément dans l'alcool et renferme du soufre comme les essences dont on vient de parler. L'acide nitrique la tranforme à chaud en acide oxalique, acide sulfurique et une substance amère particulière. En la broyant avec de l'oxide de mercure, on obtient du sulfure de mercure. Chauffée avec du potassium, elle donne du sulfure de potassium en déposant du charbon.

Essence de Lepidium latifolium. — En distillant les feuilles fraîches de la plante avec de l'eau, on obtient, d'après Steudel, une huile plus pesante que l'eau, ainsi qu'une eau laiteuse, âcre et d'une odeur très forte qui se perd peu à peu à l'air. Le charbon et le chlore lui enlèvent également cette odeur. Cette eau précipite peu à peu les sels d'argent en noir et noircit à la longue l'argent métallique.

Essence de houblon. — Les fleurs femelles du houblon (*Humulus lupulus*) donnent par la distillation une huile essentielle particulière. Suivant Payen et Chevallier, elle est fluide, fort volatile, peu colorée, d'une odeur de houblon étourdissante, et d'une saveur très âcre. C'est particulièrement le *lupulin* qui fournit l'huile essentielle; on a ainsi nommé les petites glandes

jaunes dont sont chargées les fleurs et la base des bractées du houblon.

La densité de cette essence est de 0,910. Elle est assez soluble dans l'eau et noircit l'argent métallique.

Les cônes du houblon en fournissent environ 2/10 pour cent.

Il faut probablement aussi ranger parmi les huiles essentielles sulfurées celle qu'on extrait du poivre d'eau (*Polygonum Hydropiper*) et de *l'Arum maculatum*.

PRINCIPES CONCRETS DE LA NATURE DES ESSENCES.

Nous allons décrire ici, comme se rattachant directement aux huiles essentielles, plusieurs principes volatils, concrets et cristallisés qui peuvent également s'extraire des plantes par la distillation avec de l'eau.

Hellénine.

On l'obtient en traitant la racine d'aunée (*Inula Helenium*) par de l'alcool bouillant; elle passe aussi à la distillation de la racine avec de l'eau, en petite quantité il est vrai, mais bien pure. Elle cristallise en prismes quadrilatères, incolores, d'une saveur et d'une odeur très faibles, plus légers que l'eau, et insolubles dans ce liquide. L'alcool et l'éther la dissolvent aisément, l'eau la précipite de ses dissolutions. Elle se dissout également en toutes proportions dans les huiles essentielles et la créosote. Elle fond à 72°, bout entre 275 et 280°, et se volatilise avant cette température, en répandant une faible odeur aromatique et en s'altérant en partie. Lorsqu'on la fait fondre à une douce température, elle se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline; mais si on la maintient pendant quelque temps à une chaleur élevée, elle donne, en refroidissant, une masse de l'aspect de la colophane. Les alcalis aqueux la dissolvent et les acides l'en précipitent sans altération; la potasse en fusion la charbonne. Elle se combine avec l'acide sulfurique concentré en donnant un acide particulier qui se décompose très vite. (GERHARDT.)

Suivant DUMAS, l'hellénine renferme 76,9 carbone, 8,8 hydrogène, et 14,3 oxigène; il en déduit la formule $C_{14} H_{10} O_{2}$.

GERHARDT y a trouvé 77,32—77,98 carbone, 8,45—8,62 hydrogène, 14,12—13,50 oxigène; nombres qu'il représente par C_{13} H_{10} O_2. Cette formule s'accorde assez bien avec les produits de décomposition de l'hellénine.

La *nitrohellénine* s'obtient en chauffant l'hellénine avec de l'acide nitrique de concentration moyenne jusqu'à ce que le produit se dissolve complétement dans l'ammoniaque. On verse alors la solution nitrique, goutte à goutte, dans de l'eau, de manière que la nitrohellénine se précipite à l'état de flocons jaunes. Ce produit se dissout aisément dans l'ammoniaque, et en est précipité par les acides à l'état d'une gelée rouge; il n'est point volatil, est peu soluble dans l'eau, et se dissout aisément dans l'alcool et l'acide nitrique. Un excès d'acide nitrique le transforme en acide oxalique. La potasse en fusion le charbonne en dégageant de l'ammoniaque. Il renferme 56,69 carbone et 6,15 hydrogène; l'azote n'en a pas été déterminé. Sa formule se représente probablement par C_{15} H_{18} $O_2 + Az_2$ O_4.

Lorsqu'on fait passer du chlore sur de l'hellénine maintenue en fusion, et qu'on épuise le produit par de l'alcool bouillant, il s'y dépose, par le refroidissement, des flocons jaunes, renfermant 48,3 carbone, 5,6 hydrogène et 36,9 chlore, composition qui correspond à la formule C_{15} H_{18} Cl_2 O_2 + H_2 Cl_2; c'est du *chlorhydrate de chlorhellénine*. Il constitue une poudre jaune, plus légère que l'eau, qui ne le dissout pas. Quand on le chauffe avec de la chaux caustique, il fournit de la naphtaline.

En distillant l'hellénine avec de l'acide phosphorique anhydre, on obtient un corps oléagineux que l'on purifie d'un mélange d'hellénine au moyen de l'acide sulfurique fumant; après l'avoir convenablement lavé, on le dessèche sur du chlorure de calcium. Cette huile, qui a reçu le nom d'*hellénène*, renferme 91,20 carbone et 8,8 1/2 hydrogène, composition qui peut s'exprimer par C_{15} H_{16}; c'est donc de l'hellénine qui a perdu les éléments de 2 atomes d'eau. Elle est incolore, plus légère que l'eau, d'une saveur âcre et d'une odeur faible; elle bout vers 200°. Elle n'est attaquée, à froid, ni par l'acide sulfurique fumant, ni par l'acide nitrique. (GERHARDT.)

Asarine ou *asarite.*

Pour l'obtenir, on distille la racine sèche du cabaret ou oreille d'homme (*Asarum europaeum*) avec 8 parties d'eau, jusqu'à ce que 3 parties aient passé. L'asarine cristallise en partie dans le col de la cornue, en partie par le refroidissement du produit distillé. Elle se prend en tables quadrilatères, transparentes et nacrées, d'une odeur et d'une saveur camphrées, fond dans l'eau bouillante, et peut se pétrir entre les doigts comme de la cire. Sa densité, suivant GRAEGER, est de 0,95; son point de fusion est à 70°; selon BLANCHET et SELL, elle fond à 40° et se concrète à 27°. Elle se volatilise sans résidu; ses vapeurs excitent la toux.

Elle bout vers 280°, mais le point d'ébullition s'élève peu à peu à 300°, où elle se décompose sans se sublimer. Elle est peu soluble dans l'eau, à laquelle toutefois elle communique sa saveur. L'alcool la dissout aisément, et l'eau la précipite de sa dissolution.

D'après BLANCHET et SELL, elle renferme 69,42 carbone, 7,79 hydrogène et 22.79 oxigène, nombres qui correspondent à la formule $C_8\ H_{11}\ O_2$. Ces chimistes considèrent l'asarine comme l'hydrate d'une huile particulière qu'on peut extraire de la racine au moyen de l'alcool; cette huile leur a donné pour composition 75,41 carbone, 9,76 hydrogène et 14,83 oxigène. Cependant ces résultats ne permettent pas d'envisager l'asarine comme une combinaison de 1 atome de cette huile avec 1 atome d'eau, car les nombres calculés diffèrent trop de ceux fournis par l'expérience.

Nicotianine.

Ce principe s'obtient quand on distille les feuilles de tabac avec peu d'eau. 1 livre de ces feuilles fournissent à peine 2 grains d'une substance sébacée, qui a l'odeur de la fumée de tabac, et dont la saveur est aromatique et amère; cette substance se volatilise par la chaleur, ne se dissout pas dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Elle est égale-

ment soluble dans la potasse; les acides étendus ne la dissolvent pas.

Anémonine.

Elle a été découverte par HEYER dans les feuilles d'*Anemone pulsatilla, A. nemorosa* et *A. pratensis;* VAUQUELIN, ROBERT, SCHWARTZ, LOEWIG et WEIDMANN, et, tout récemment, FEHLING l'ont examinée.

On se la procure en distillant les feuilles fraîches de ces plantes avec deux fois leur poids d'eau; lorsque la moitié de l'eau, ou un peu plus, a passé, l'anémonine s'y dépose à l'état cristallisé, au bout de quelques semaines. Elle est plus pesante que l'eau, fond et se volatilise par l'échauffement à l'air libre, en répandant une odeur très forte qui irrite beaucoup les yeux; toutefois, on ne peut pas la distiller sans altération. Elle possède une saveur âcre et brûlante, se dissout peu dans l'eau et fort bien dans l'éther.

Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide nitrique, elle se décompose en dégageant des vapeurs nitreuses. Le chlore, le brôme et l'iode n'y agissent pas d'une manière extraordinaire. L'acide sulfurique concentré la dissout à froid; l'eau la précipite de sa solution; par l'échauffement du mélange, il se développe de l'acide sulfureux. L'acide sulfurique étendu l'altère également par une ébullition prolongée; l'acide hydrochlorique concentré la transforme en *acide anémonique*. (LOEWIG.)

Suivant LOEWIG, l'anémonine renferme 55,70 carbone, 4,3 hydrogène et 40,0 oxigène, nombres qu'il interprète par $C_7\ H_6\ O_4$.

FEHLING a observé que l'anémonine est très soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'éther et dans l'eau. Quand on la dissout dans l'alcool, elle laisse toujours un résidu blanc et pulvérulent, insoluble dans l'éther, l'eau, les huiles grasses et les essences. Elle cristallise de sa solution alcoolique. FEHLING a fait quatre analyses très concordantes sur des échantillons préparés à différentes époques : il y a trouvé, terme moyen, 62,85 carbone, 4,37 hydrogène et 32,78 oxigène, nombres qui peuvent se représenter par $C_5\ H_4\ O_2$. En faisant bouillir de l'anémonine

avec de l'oxide de plomb et de l'eau, il a obtenu une combinaison cristalline, pour laquelle l'analyse a donné $C_{15}H_{12}\ O_6$, $Pb\ O$.

On prépare l'*acide anémonique*, suivant Loewig, en faisant bouillir l'anémonine avec de l'eau de baryte ; on enlève l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, et l'on ajoute de l'acétate de plomb au liquide filtré. Il se précipite alors de l'anémonate de plomb à l'état de flocons jaunes qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. On évapore à siccité la dissolution de l'acide anémonique ; c'est une masse brune, diaphane, cassante, non cristalline, qui donne une poudre brun-jaune ; elle attire rapidement l'humidité de l'atmosphère, est fort peu soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Sa saveur est très acide. Il rougit le tournesol et décompose les carbonates. Il se décompose lui-même par la distillation sèche. Ses sels ne cristallisent pas. Loewig représente cet acide par la formule $\dot{C}_7\ H_8\ O_5 + aq$.

Suivant Schwartz, l'acide anémonique se dépose dans l'eau distillée des feuilles d'anémone en même temps que l'anémonine; d'après lui, cet acide est à peine soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les alcalis le colorent en jaune et le décomposent en deux corps, dont l'un est soluble et l'autre insoluble dans la potasse. L'eau distillée récente contiendrait aussi, suivant lui, une huile âcre, qui, par l'action de l'air, se transforme d'abord en anémonine, puis en acide anémonique.

Cantharidine.

Les cantharides (*Lytta ruficollis*) renferment un principe cristallisé qui a été découvert par Robiquet. Pour l'isoler, on épuise les insectes avec de l'eau, on évapore l'extrait à siccité, et l'on traite le résidu par de l'alcool bouillant. On évapore de nouveau cette dissolution et on la traite par de l'éther ; par l'évaporation spontanée, celui-ci laisse déposer la cantharidine à l'état de lamelles micacées que l'on purifie, par des lavages à l'alcool, d'une certaine matière jaune.

Elle est insoluble dans l'eau; toutefois, lorsqu'elle est impure, elle s'y dissout. Elle est très soluble dans l'alcool bouillant et cristallise par le refroidissement de la solution. L'éther et les huiles la dissolvent également avec facilité. L'acide acétique et l'a-

cide hydrochlorique ne la dissolvent pas. Elle fond par l'échauffement et se volatilise sans se décomposer, à une température élevée. C'est à ce principe que les cantharides doivent leur action vésicante.

Suivant REGNAULT, la cantharidine renferme 61,68 charbon, 6,04 hydrogène et 32,28 oxigène, nombres qu'il exprime par $C_{10}\ H_{12}\ O_4$.

PRINCIPES CONCRETS NON ANALYSÉS. (CAMPHRES, STÉAROPTÈNES.)

Principe de la vanille. — Ce sont des aiguilles ou des lamelles petites et flexibles qui fondent par la chaleur en donnant des vapeurs qui ne sont pas irritantes et n'excitent pas la toux. Elles ne se dissolvent pas dans l'eau; l'alcool et l'éther les dissolvent aisément; les solutions sont neutres. (BLEY.)

Quassine. — Suivant BENNERSCHEIDT, le bois de Surinam (*Quassia amara*) renferme une petite quantité de tables blanches qui ont l'odeur du bois, sont plus légères que l'eau, et s'y dissolvent un peu à chaud.

Tanguine. — On l'obtient, d'après HENRY, en épuisant par l'éther les amandes du tanguin de Madagascar (*Tanghinia madagascariensis*), après les avoir préalablement exprimées pour en séparer l'huile grasse. La solution dépose par l'évaporation spontanée des cristaux que l'on purifie en les dissolvant dans l'alcool. Ces cristaux sont transparents et se désagrègent à l'air; ils fondent en une masse résinoïde sans se volatiliser, n'agissent pas sur le tournesol, et possèdent une saveur d'abord amère, puis fort brûlante comme celle de la pyrèthre. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, et sont précipités de leur solution par l'eau. L'éther les dissout aisément. Les acides ne se combinent pas avec eux. Il agit, même en petites doses, comme un poison très énergique.

Principes de l'écorce de massoy. — L'écorce de massoy renferme, suivant BONASTRE, un principe concret, blanc, pulvérulent, rude au toucher, peu odorant, presque insipide, plus pesant que l'eau, et soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acé-

tique. Il lui donne le nom de *camphre de massoy*. L'acide nitrique le colore en jaune. La racine de massoy renferme en outre deux huiles, dont l'une est plus légère que l'eau, incolore, très fluide, d'une saveur âcre et brûlante, d'une odeur de sassafras; elle se dissout aisément dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, et prend par l'acide nitrique une couleur rouge cerise. L'autre huile est moins volatile et moins fluide; son odeur est moins forte que celle de la précédente; sa saveur est très âcre; à — 10° elle s'épaissit. A froid, elle prend par l'acide nitrique une couleur écarlate; par l'échauffement du mélange, il se produit de l'acide oxalique. Elle ne se combine avec les alcalis que d'une manière imparfaite.

Principe des oreilles d'ours. — La racine fraîche des oreilles d'ours (*Primula auricula*) donne, d'après HUENEFELD, des prismes allongés et incolores dont l'odeur rappelle celle de la menthe poivrée. — La racine des primevères (*Primula veris*) renferme une substance semblable, que l'on peut obtenir en aiguilles blanches qui sentent à la fois le fenouil et l'ail. (HUENEFELD.)

CAOUTCHOUC OU GOMME ÉLASTIQUE.

Le caoutchouc a été apporté en Europe au commencement du siècle dernier. C'est DE LA CONDAMINE qui, en 1751, a publié sur ce corps la première note scientifique. Plus tard, beaucoup de chimistes s'en sont occupés, parmi lesquels on remarque MACQUER, ACHARD, FOURCROY et d'autres; plus récemment, FARADAY et LUEDERSDORFF; dans ces derniers temps, TROMMSDORFF, GREGORY, BOUCHARDAT et surtout HIMLY ont examiné les produits de la distillation sèche du caoutchouc.

On sait aujourd'hui qu'on peut extraire le caoutchouc du suc laiteux de beaucoup d'arbres, tels que *Siphonia elastica Pers.* (*Iatropha elastica L.*, *Hevea guianensis Aubl.*, *Siphonia cahuchu Rich.*), *Tabernaemontana elastica Spr.* (*Urceola elastica Roxb.*), *Lobelia caoutchouc Humb.*

Le caoutchouc se rencontre ordinairement dans le commerce sous la forme de fioles que l'on prépare en répandant le suc

laiteux qui s'écoule des incisions faites aux arbres, sur des moules en argile non cuite, et par couches successives, jusqu'à ce que cet enduit ait l'épaisseur convenable. On le dessèche alors sur la flamme d'un feu libre, ce qui l'enfume et lui donne extérieurement une teinte noire; en cassant ou en ramollissant le moule, on peut ensuite l'en retirer. Dans ces derniers temps, on a apporté en Europe le suc laiteux qui fournit le caoutchouc, enfermé dans des bouteilles entièrement remplies. Ce suc est jaunâtre, épais comme de la crème; il présente une odeur aigrelette et légèrement putride par suite de l'altération de l'albumine végétale qui s'y trouve. Cette dernière se coagule par l'échauffement et détermine l'agglutination du caoutchouc suspendu dans le suc à l'état d'émulsion.

Le caoutchouc forme à peu près les 32 centièmes du suc (FARADAY); il est accompagné de 2 centièmes d'albumine végétale, de 7 centièmes d'une matière brune, azotée, soluble dans l'eau et l'alcool, et de 3 centièmes d'une substance insoluble dans ces véhicules; le reste est de l'eau.

A l'état pur, le caoutchouc est incolore et transparent; les faces récemment coupées adhèrent très fort par la pression; sa densité est de 0,925; il est parfaitement élastique. Il ne conduit pas l'électricité; lorsqu'on l'étire rapidement, il dégage de la chaleur et de l'électricité.

On n'est pas encore parvenu à faire reprendre son état d'émulsion au caoutchouc une fois séparé du suc.

Il se gonfle quand on le chauffe dans l'eau, et se ramollit considérablement sans s'y dissoudre. Il se comporte de la même manière avec l'alcool.

L'éther exempt d'alcool le dissout, et les parties fuligineuses restent alors à l'état insoluble; après la vaporisation de l'éther, le caoutchouc reste, tout en ayant conservé ses propriétés primitives, et donne, comme à l'état récent, des faces de coupure qui adhèrent très fortement. L'alcool précipite la solution éthérée.

Le caoutchouc se gonfle dans le pétrole en prenant trente fois son volume; il se dissout, à chaud, en toutes proportions, dans l'huile empyreumatique et rectifiée qu'on retire du goudron de

bois ou de houille. Lorsqu'on veut chasser les dernières traces du solvant, il faut dessécher le caoutchouc dans la vapeur d'eau.

Il se dissout également dans l'essence de térébenthine et dans quelques autres huiles essentielles; toutefois ces solvants laissent, après l'évaporation, de petites quantités de résine, de sorte que le caoutchouc reste alors longtemps visqueux et devient cassant par une dessiccation complète.

Suivant Lampadius, il se dissout complétement dans 20 parties de sulfure de carbone. Il ne s'altère pas à l'air; il n'est attaqué ni par le chlore, ni par l'acide hydrochlorique, ni par le gaz ammoniac, ni par l'acide sulfureux. Il n'y a que l'acide sulfurique concentré et l'acide nitrique qui agissent sur lui, lentement et en se décomposant eux-mêmes.

Chauffé à 120°, le caoutchouc fond et reste onctueux après le refroidissement. Lorsqu'on l'étale ainsi en couches très minces, il se dessèche peu à peu; toutefois la dessiccation n'est complète qu'au bout d'un temps fort long.

Le caoutchouc pur, séparé de l'émulsion et privé des matières étrangères par des lavages, présente, suivant Faraday, la composition d'un hydrogène carboné; l'analyse a donné 87,2 carbone et 12,8 hydrogène.

On fait un grand usage du caoutchouc pour effacer les traits de crayon, pour fabriquer des tuyaux élastiques, des souliers, et surtout des étoffes imperméables. Ces dernières, inventées par Macintosh, se préparent en répandant sur l'un des côtés du tissu qu'on veut rendre imperméable une dissolution épaisse de caoutchouc dans un mélange d'huile de goudron et d'essence de térébenthine, au moyen d'un appareil qui ressemble beaucoup à celui dont se servent les pharmaciens pour préparer les emplâtres. On presse l'une contre l'autre deux étoffes ainsi enduites, et on les sèche dans des chambres chauffées par la vapeur d'eau.

On peut se procurer des ballons très minces en insufflant avec précaution de l'air dans des fioles de caoutchouc ramollies par l'éther.

Produits de la distillation sèche du caoutchouc. — Le caoutchouc blanc et trouble qui se trouve dans le commerce renferme 13,7 pour cent d'eau qu'il perd par la dessiccation sur l'acide sul-

furique, mais qu'il reprend peu à peu à l'air. Lorsqu'on le soumet à la distillation, l'albumine végétale qu'il renferme se décompose la première à une température où le caoutchouc fond sans s'altérer. La quantité de ces premiers produits de décomposition est peu considérable; ils sont composés d'acide carbonique, d'oxide de carbone, d'eau ammoniacale, et d'une huile fétide soluble dans l'éther; cette huile se combine avec les acides et en est séparée par les alcalis; l'air la décompose rapidement, ainsi que ses combinaisons avec les acides. On rencontre, en outre, dans le liquide distillé, un acide uni à l'ammoniaque, et qui, d'après HIMLY, ressemble beaucoup à l'acide pyro-mucique.

Il faut augmenter la chaleur, après que ces produits ont passé, pour faire bouillir le caoutchouc; lorsque ce point est arrivé, on retire vivement la plus grande partie du feu; on voit alors distiller une huile jaunâtre, puis une autre de couleur brune, et enfin, à une température très élevée, une huile noire, tandis qu'il reste du charbon dans la cornue.

En fractionnant les produits, on obtient des huiles dont le point d'ébullition varie, et qui ont toutes une composition semblable à celle de l'essence de térébenthine. L'huile la plus volatile bout déjà à 33°, et possède une densité de 0,654; la moins volatile ne distille que vers 360°, et même à une température plus haute (HIMLY). GREGORY a observé qu'en traitant l'huile bouillante à 36° par de l'acide sulfurique, le mélange noircit en dégageant de l'acide sulfureux, et l'eau en sépare alors une huile dont le point d'ébullition est au dessus de 220°.

HIMLY a obtenu par des fractionnements répétés une huile qui distillait entre 140° et 200°; après l'avoir agitée avec 1 partie d'acide sulfurique et 8 parties d'eau, puis avec une lessive de potasse, il l'a soumise à la distillation, et de ce nouveau produit il n'a recueilli que la portion passant entre 166° et 170°; celle-ci a été saturée par du gaz hydrochlorique sec, dissoute dans l'alcool, reséparée par l'eau, desséchée sur le chlorure de calcium, et rectifiée, à plusieurs reprises, d'abord sur de la baryte, puis sur du potassium.

L'huile ainsi purifiée est la *caoutchine* de HIMLY; elle distille à 171°, a une densité de 0,842 à l'état liquide, et de 4,461 à

l'état de vapeur. Elle ne se concrète pas encore à — 39°. Elle tache le papier; elle est presque insoluble dans l'eau; elle peut toutefois dissoudre une grande quantité de ce liquide. L'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences se mêlent avec elle en toutes proportions; le potassium ne l'altère pas. L'eau oxigénée la résinifie, les peroxides métalliques sont sans action sur elle. L'acide sulfurique anhydre se combine avec la caoutchine en développant du gaz sulfureux et en donnant un acide dont le sel de baryte est soluble.

Elle renferme 88,44 carbone et 11,56 hydrogène $= C_5 H_8$.

Le chlore et le brôme se combinent avec la caoutchine en dégageant des vapeurs d'acide hydrochlorique ou hydrobrômique. La *chloro-caoutchine* est peu fluide à la température ordinaire; sa densité est de 1,443. Les carbonates alcalins ne la décomposent pas; par la distillation sèche, elle donne de l'acide hydrochlorique. Lorsqu'on la distille avec une base, on obtient une huile moins hydrogénée. Elle renferme 70,07 carbone, 9,57 hydrogène, 20,36 chlore, c'est-à-dire : $C_{10} H_{18} Cl_2$.

Bouchardat a maintenu dans un mélange réfrigérant le dernier récipient où se condensaient les produits de la distillation du caoutchouc. De cette manière, il a obtenu un liquide bouillant déjà au dessous de 0°, et identique avec le bicarbure d'hydrogène de Faraday. Ce liquide est mélangé avec une autre huile, le *caoutchène*, qui ne passe qu'entre + 10° et 18°, et peut s'obtenir cristallisée par un grand froid. Les cristaux fondent à — 10°, et distillent à + 14°. Dans le premier récipient, Bouchardat a trouvé une huile peu volatile, bouillant à + 315°, et ne se concrétant point par le froid; il l'appelle *hévéène*. Elle est soluble, en toutes proportions, dans l'alcool et l'éther; elle absorbe le chlore, et acquiert alors la consistance de la cire. Elle s'épaissit avec les alcalis et absorbe de l'oxigène. Par l'acide sulfurique concentré, elle s'épaissit d'abord, puis sépare une huile qui a la plus grande ressemblance avec l'eupione.

L'hévéène renferme le carbone et l'hydrogène dans le même rapport que le gaz oléfiant.

RÉSINES.

Les résines se rencontrent particulièrement dans les plantes ; tantôt elles s'écoulent de l'écorce des arbres, en dissolution dans une huile essentielle ; elles constituent alors ce qu'on appelle des *baumes* et se dessèchent à l'air; tantôt elles occupent l'intérieur du tronc et de la souche. On trouve également des résines dans le règne minéral (*résines fossiles*), et il est probable que là elles doivent leur origine à des végétaux antédiluviens.

Il est prouvé par l'expérience que les résines se trouvent dans une certaine relation avec les huiles essentielles qui les tiennent en dissolution. En effet, toutes les résines renferment de l'oxigène, et beaucoup d'essences se résinifient à l'air en absorbant ce même principe. Le fait est incontestable, mais ce serait aller trop loin que de vouloir en conclure que les résines sont de simples oxides de ces essences.

Nous avons dit, dans le chapitre des huiles essentielles, que l'essence de térébenthine et la plupart des autres essences occasionnent une espèce d'explosion, lorqu'on les met en contact avec de l'iode. Ce phénomène est dû à l'action exercée par l'iode sur l'hydrogène des essences, avec lequel il produit de l'acide hydriodique ; l'hydrogène, ainsi enlevé, est en même temps remplacé par une autre portion d'iode. Or, l'acide hydriodique ne retient l'hydrogène qu'avec peu d'énergie, car il se décompose déjà à l'air; mais comme l'iode s'empare d'une certaine quantité de l'hydrogène renfermé dans les essences pour s'y substituer, il faut nécessairement que cet hydrogène soit retenu dans les essences avec bien moins de force encore que dans l'acide hydriodique; et si l'action de l'oxigène de l'air est analogue à celle de l'iode, ce dont on ne saurait douter, il est clair qu'en se résinifiant les huiles essentielles perdent une certaine quantité d'hydrogène, qui est remplacée par de l'oxigène. L'hydrogène ainsi enlevé aux essences forme de l'eau, qui se sé-

pare ou demeure en combinaison avec le nouveau produit oxigéné.

D'après cela, les résines formées par l'action de l'air sur les essences doivent toujours renfermer moins d'hydrogène que celles-ci, c'est-à-dire que la composition de ces résines doit pouvoir s'exprimer par celle de l'essence, plus de l'oxigène et moins de l'hydrogène.

Ce fait se trouve appuyé, on ne peut plus nettement, par les analyses faites sur les résines par Blanchet et Sell, Trommsdorff et H. Rose. Les voici :

	Colophane. (Blanchet et Sell.)		Acide sylvique. (J.-L. Trommsdorff.		Acide pinique. (H. Rose.)	Résine de copahu. (H. Rose.)
Carbone	80,04	79,27	79,74	79,66	79,27	79,26
Hydrogène	10,01	10,15	9,82	9,82	10,36	10,15
Oxigène	9,95	10,58	10,44	10,52	10,37	10,59
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

En ajoutant à la formule de l'essence de térébenthine ($C_{20}\,H_{32}$) 2 atomes d'oxigène, et à celle de l'essence de copahu ($C_{10}\,H_{16}$) 1 atome de cet élément, on aurait, pour leurs résines, en admettant qu'elles se forment par une absorption d'oxigène pure et simple :

		En centièmes.
10	atomes de carbone	79,28
16	— d'hydrogène	10,34
1	— d'oxigène	10,37
		100,00

Mais il est facile de voir que les résines renferment toutes *moins* d'hydrogène qu'il n'en correspond à une pareille absorption : comme on sait, du reste, que dans les déterminations de l'hydrogène l'expérience en donne toujours un peu *plus* que la matière ne renferme réellement, on est naturellement conduit à admettre que les résines ne sont pas de simples oxides des essences qui leur ont donné naissance. L'oxigène qu'elles renferment a pris la place d'une certaine quantité d'hydrogène.

La véritable formule de la colophane serait, d'après cela, C_{10} H_{14} O, ou, pour le poids atomique déterminé par H. Rose, C_{40} H_{66} O_4. Mais l'analyse convient plutôt à la formule C_{40} H_{60} O_4; suivant celle-ci, 2 atomes d'essence de térébenthine, 2 C_{20} H_{32} = C_{40} H_{64} auraient perdu 4 atomes d'hydrogène qui se trouveraient remplacés par 2 atomes d'oxigène, de manière à former C_{40} H_{60} O_2; ce produit se serait ensuite emparé encore de 2 atomes d'oxigène pour donner naissance à l'acide pinique et à l'acide sylvique, absolument comme cela s'observe dans la transformation de l'aldéhyde en acide acétique. Si l'on applique ces données à la constitution de l'essence de térébenthine, on est amené à conclure que l'hydrogène de ce corps s'y trouve sous deux formes différentes : une partie de cet hydrogène peut être remplacée par de l'oxigène, le reste ne peut pas s'oxider dans les circonstances ordinaires. La formule C_{20} H_{30} + H_2 exprimerait cette différence dans les fonctions de l'hydrogène.

Cette formule rendrait également compte, jusqu'à un certain point, de la propriété que possède l'essence de térébenthine de se combiner avec les hydracides ; en effet, elle représente l'essence de térébenthine comme l'hydrure d'un radical composé, capable de s'unir aux hydrures des radicaux simples.

Quant aux cristaux que Wiggers est parvenu à produire à volonté dans l'essence de térébenthine, et dont on ignore encore s'ils sont identiques avec le corps analysé par Blanchet et Sell, ou avec celui qui a été examiné par Dumas et Peligot, il est clair qu'ils se forment par l'action de l'oxigène de l'air ou de l'acide nitrique sur l'essence. Mais, d'un autre côté, on ne peut douter qu'ils ne soient l'hydrate d'un nouvel oxide produit par la substitution de l'oxigène à l'hydrogène, et non pas l'hydrate de l'essence même.

Si l'essence de térébenthine pouvait réellement se combiner avec l'eau, on conçoit qu'elle devrait former un hydrate, au moment où, à l'état naissant, elle rencontre ce principe, par exemple dans la décomposition de l'hydrochlorate d'essence de térébenthine par la chaux; car, dans ce cas, l'acide hydrochlorique, en s'emparant de la chaux, produit du chlorure de calcium et de

l'eau. Mais il n'en est rien, bien que toutes les conditions favorables se trouvent réunies.

On voit que ces corps réclament des recherches sérieuses.

Les résines se rencontrent donc, comme nous l'avons déjà dit, à l'état de mélange avec des huiles essentielles ; on les extrait des baumes naturels en chauffant ceux-ci avec de l'eau, tant qu'il s'en développe de l'essence. La térébenthine, ainsi débarrassée de l'huile volatile et fondue, fournit la résine qui est connue sous le nom de colophane.

On peut distinguer les résines en *résines dures* et *résines molles*. Les résines dures sont compactes, cassantes, incolores à l'état pur, ordinairement colorées en brun ou en jaune par des matières étrangères ; elles sont, pour la plupart, plus pesantes que l'eau, ne conduisent pas l'électricité, mais s'électrisent par le frottement, en devenant électro-négatives.

A l'état de pureté, elles sont sans odeur ; toutefois, beaucoup d'entre elles émettent de l'odeur, surtout par l'échauffement ; cette odeur provient alors d'une huile essentielle.

Les résines insolubles dans l'eau n'ont pas de saveur ; celles qui s'y dissolvent en petite quantité sont amères et âcres ; beaucoup de résines forment avec l'eau des *hydrates ;* elles attirent alors l'humidité de l'atmosphère, se ramollissent et deviennent visqueuses.

L'eau chaude produit sur elles le même effet ; quelquefois même elle les fluidifie complétement.

Les résines ne sont pas volatiles, elles s'enflamment aisément à une température élevée, et brûlent avec une flamme très fuligineuse. Elles donnent, par la distillation sèche, des liquides volatils et des gaz inflammables, en laissant pour résidu un charbon poreux. L'acide nitrique les transforme en acide oxalique et en plusieurs autres produits qui n'ont pas encore été examinés.

Les résines naturelles sont ordinairement des mélanges de plusieurs résines différentes.

On considère généralement comme caractère distinctif des résines la propriété qu'elles possèdent de se dissoudre dans l'alcool ; mais cette solubilité présente de fort grandes variations. Ainsi beaucoup de résines se dissolvent aisément dans l'alcool

déjà à la température ordinaire, d'autres seulement par l'ébullition, d'autres enfin, comme le copal, ne s'y dissolvent que fort peu à chaud et à froid.

Plusieurs résines peuvent s'obtenir cristallisées dans leur solution alcoolique, sous forme régulière. L'eau trouble les solutions et en précipite les résines.

Beaucoup de résines sont solubles dans l'éther, d'autres n'en sont pas attaquées. Les huiles grasses et les huiles essentielles dissolvent les résines en grande partie; il en est de même du sulfure de carbone.

La manière dont les résines se comportent avec les alcalis permet d'établir entre elles une certaine distinction. Ainsi il y en a qui, en solution alcoolique, rougissent les couleurs végétales; ce sont en effet des acides plus ou moins énergiques, capables de neutraliser les bases. D'autres sont sans action sur les couleurs végétales et ne se combinent pas avec les oxides métalliques; la résine élémi appartient à cette dernière classe.

Les résines qui possèdent des caractères acides bien tranchés décomposent, à l'ébullition, les carbonates alcalins, et se dissolvent aisément dans les lessives alcalines; leur solution alcoolique n'est point précipitée par l'ammoniaque, et le précipité que l'eau occasionne est entièrement soluble dans cet alcali. La solution alcoolique des résines non acides ou indifférentes est précipitée par l'ammoniaque sous la forme d'un magma blanc.

La solution alcoolique des résines acides, mélangée avec de l'ammoniaque, précipite à l'état cristallin les sels d'argent; le précipité se dissout dans un excès d'ammoniaque; les résines non acides ne produisent pas de précipité dans ces circonstances.

Les combinaisons des résines acides avec les alcalis portent le nom de *résinates* ou de *savons de résine*; elles se distinguent particulièrement des savons formés par les acides gras, en ce que le sel marin ne les sépare pas de leur solution aqueuse, et qu'elles ne donnent pas d'émulsion quand on les concentre. Du reste, leurs solutions moussent comme l'eau de savon.

Les savons de résine sont souvent insolubles dans une lessive concentrée de potasse; tel est, par exemple, le savon de colo-

phane ; d'autres fois ils y sont solubles, tel est, par exemple, le savon de gaïac.

Térébenthine. — Les diverses variétés de *Pinus* (*P. sylvestris, Pinaster, Abies, picea, maritima*) exsudent une résine jaunâtre qui durcit à l'air. Cette résine a reçu plusieurs noms, suivant son état de pureté ou suivant la préparation qu'on lui fait subir pour l'employer à divers usages ; elle renferme toujours une quantité considérable d'huile essentielle.

Le *barras* ou *galipot* est la térébenthine brute, telle qu'elle s'écoule des arbres. Cette résine donne, par la distillation, l'huile essentielle de térébenthine et la *colophane* (*brai sec, arcanson*) qui reste comme résidu. La *résine jaune* ou *poix résine* se compose d'environ 3 parties de colophane et de 1 partie de galipot. La *poix de Bourgogne* ou *poix jaune* est du galipot purifié par la fusion et la filtration à travers un lit de paille ; les parties qui restent sur le filtré constituent la *poix noire*. Enfin, dans le commerce, on applique les noms de *goudron*, de *brai gras*, de *poix grasse*, de *poix bâtarde* à des mélanges de térébenthine et de matières charbonneuses obtenues par la distillation des bois résineux.

La colophane est donc de la térébenthine dépouillée de l'huile essentielle ; elle ne constitue pas un principe unique, mais elle forme un mélange de plusieurs résines.

L'acide sylvique ou *résine-béta* (BERZÉLIUS) est un de ces principes ; c'est la résine cristallisable de la colophane (H. ROSE). Elle renferme, suivant TROMMSDORFF, C_{40} H_{30} O_4 ; d'après H. ROSE, C_{40} H_{32} O_4.

Ce principe a été découvert par UNVERDORBEN ; il se trouve dans la colophane, accompagné d'*acide pinique*.

Pour le préparer, on délaie de la colophane bien pulvérisée dans l'alcool de 60 centièmes ; la liqueur trouble dépose, au bout de quelque temps, l'acide sylvique impur à l'état de flocons jaunes, que l'on sépare du liquide surnageant et qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'alcool de même force. Puis on les dissout à chaud dans de l'alcool de 80 centièmes, et l'on ajoute à la solution bouillante assez d'eau pour précipiter une partie de la résine. (TROMMSDORFF). Celle-ci se dépose alors à l'état de gouttes

brunes, tandis que la solution surnageante s'éclaircit; on décante pendant que la masse est encore chaude, et alors les gouttes résineuses cristallisent par le refroidissement. On sépare les cristaux des eaux-mères, et après les avoir dissous de nouveau dans l'alcool, on précipite leur solution par de l'eau et on laisse cristalliser une seconde fois. Il faut répéter cette opération encore une ou deux fois pour les obtenir entièrement incolores.

Suivant Trommsdorff, l'acide sylvique cristallise par le refroidissement d'une solution moyennement concentrée et bouillante sous forme de grosses tables rhombes réunies par faisceaux, et ordinairement si minces que l'on n'en peut apercevoir les faces latérales; ces cristaux sont, suivant Unverdorben, des prismes quadrilatères, à base rhombe et terminés par un sommet de 4 faces. Ils fondent à 152°; toutefois ils ne se liquéfient complétement qu'à une température plus élevée. Une fois séchés à 100°, ils ne perdent plus de leur poids par la fusion. Ils se dissolvent aisément dans l'alcool anhydre et dans l'éther; la solution rougit le tournesol; ils se dissolvent également dans les huiles grasses, les essences et les huiles empyreumatiques. La distillation sèche les décompose.

L'acide sylvique se combine avec les bases et forme avec elles des sels solubles dans l'éther et l'alcool anhydre. Le sylvate de magnésie se dissout dans l'alcool; cette réaction permet de le distinguer du pinate à même base.

L'acide pinique ou *résine-alpha* (Berzélius) constitue la partie non cristallisable de la colophane. Il a été découvert par Unverdorben; sa composition a été examinée par Blanchet et Sell, J. L. et H. Rose. Sa formule se représente par $C_{40}\,H_{60}\,O_4$ (J. L.)

On épuise la colophane pulvérisée par de l'alcool de 72 centièmes qui dissout l'acide pinique et laisse l'acide sylvique. On précipite la solution par de l'acétate de cuivre, et, après avoir décomposé le nouveau sel de cuivre par de l'acide hydrochlorique, on fait bouillir, à plusieurs reprises, l'acide pinique dans l'eau.

Les propriétés de l'acide pinique et de ses sels ressemblent à celles de l'acide sylvique et des sylvates; toutefois les sels du

premier acide sont moins solubles dans l'alcool que ces derniers; le pinate de magnésie surtout y est tout à fait insoluble.

Lorsqu'on soumet l'acide pinique à la distillation sèche, jusqu'à ce que le tiers ait passé, on recueille dans le récipient de *l'acide colopholique* ou, comme l'appelle BERZÉLIUS, la *résine-gamma de la colophane.* Cet acide se distingue de l'acide pinique par sa couleur brune, sa plus grande affinité pour les bases salifiables et son peu de solubilité dans l'alcool de 67 centièmes; ses sels ressemblent aux pinates.

La colophane renferme des quantités variables de ce dernier acide, suivant la température où elle a été refondue.

LAURENT a trouvé dans la térébenthine du *Pinus maritimus*, provenant des environs de Bordeaux, un acide nouveau, isomère des précédents et auquel il donne le nom d'*acide pimarique;* la résine d'où il l'a extrait se compose presque exclusivement de cristaux grenus que l'on en retire à l'aide d'un mélange bouillant de 5 parties d'alcool et de 1 partie d'éther; on les fait recristalliser dans l'alcool bouillant. L'acide pimarique cristallise alors en prismes à 4 ou à 6 pans, et très petits; par la fusion il se transforme en une modification isomère, et devient alors fort soluble dans l'alcool. Il présente du reste les mêmes propriétés et la même composition que les acides dont on vient de parler.

En distillant de l'acide pimarique dans le vide, on obtient *l'acide pyromarique,* qui se distingue de l'acide pimarique par sa grande solubilité dans l'alcool, par la forme de ses cristaux qui constituent des tablettes à 3 pans, et enfin par le sel de plomb qui cristallise en prismes quadrilatères. Sa composition est la même que celle de l'acide pimarique.

Les cristaux de cet acide ternissent à la longue et se transforment en *acide pimarique amorphe* qui ne cristallise plus dans l'alcool sans s'altérer.

Lorsqu'on mélange avec précaution l'acide pimarique avec de l'acide sulfurique, et qu'on y ajoute de l'eau après 24 heures, on trouve que l'acide pimarique a perdu sa propriété de cristalliser dans l'alcool; suivant LAURENT, il aurait pris alors à peu près 1 atome d'eau, pour se transformer en *acide pimarique hydraté.*

L'acide pimarique traité pendant quelque temps avec un excès d'acide nitrique perd 4 équivalents d'hydrogène, et prend en place 1 équivalent d'azote et 6 équivalents d'oxigène, pour se convertir en *acide azomarique*.

Soumis à la distillation, sous la pression ordinaire, l'acide pimarique se décompose, en donnant un nouveau corps indifférent, la *pimarone*, qui, suivant LAURENT, renferme 1 atome d'eau de moins que l'acide pimarique et s'altère à l'air de manière à pouvoir se combiner de nouveau avec les bases salifiables.

Il faut ranger ici encore deux corps que FRÉMY a obtenus en distillant les résines avec de la chaux, savoir la *résinéone* $C_{29} H_{44} O$ et la *résinone* $C_{10} H_{18} O$. (*Annal. de chim. et de phys.*, t. LIX, p. 5.)

Lorsqu'on fait fondre la colophane dans un vase en fonte et qu'on y ajoute une forte lessive de potasse, peu à peu et par petites portions, il s'effectue une combinaison très vive en même temps que des vapeurs d'eau se développent; on obtient ainsi un produit dur, cassant, et boursoufflé qui, si la dose de potasse a été convenable, se dissout sans résidu dans l'eau et l'huile de lin. La solution aqueuse est amère et ne présente aucune réaction alcaline. Elle s'emploie, à la place de la gélatine, pour l'encollage des papiers, et entre quelquefois dans la composition de l'encre d'imprimerie, qu'elle empêche de couler; une encre ainsi préparée avec le savon de colophane s'enlève facilement des caractères au moyen d'une lessive faible.

La colophane est d'un grand emploi dans l'éclairage au gaz, car elle donne par la distillation sèche une grande quantité de gaz éclairant. Nous parlerons plus bas de quelques produits liquides qui se forment également dans ces circonstances.

Résine de copahu. — Formule : $C_{40} H_{64} O_4$ (H. ROSE). — Cette résine se rencontre dans le baume de copahu à l'état de mélange avec une huile essentielle. Suivant SCHWEITZER, on peut l'obtenir à l'état cristallin en dissolvant le baume dans l'ammoniaque caustique, d'où elle se dépose alors par l'évaporation spontanée. On la purifie par des lavages à l'éther et par la cristallisation dans l'alcool.

Elle cristallise en prismes très distincts (G. ROSE), incolores et transparents, qui se ternissent à l'air en se ramollissant. Ces

cristaux se dissolvent dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences; ils se combinent avec les bases en donnant des combinaisons salines.

Sa composition est la même que celle de la colophane et du camphre des laurinées (H. ROSE).

FEHLING a examiné un dépôt cristallin, formé dans un échantillon de baume de copahu de bonne qualité. Il a trouvé pour la composition de ce dépôt 72,345 de carbone, 9,022 d'hydrogène et 18,633 d'oxigène, ce qui correspond à la formule $C_{40}\ H_{60}\ O_{8}$. Dans le sel de plomb cette résine possédait la composition $C_{40}\ H_{56}\ O_{6}$. — La résine traitée par l'acide nitrique a donné naissance à deux produits : l'un soluble dans l'eau et ne contenant pas d'azote, l'autre insoluble et azoté.

Le baume de copahu s'extrait par incision du *Copaifera officinalis*, arbre qui croît particulièrement dans les Indes occidentales. Il est huileux, amer, et possède une odeur caractéristique, due à la présence d'une huile essentielle. A l'air, il perd son odeur et se durcit. Il forme avec la magnésie une masse dure.

On falsifie quelquefois le baume de copahu avec des huiles grasses ; cette fraude se reconnaît facilement si on le fait bouillir pendant quelque temps avec de l'eau, le baume reste alors mou ; lorsqu'il n'est pas falsifié, il prend la consistance de la colophane.

Résine élémi. — L'alcool sépare, à froid, deux principes de la résine élémi du commerce. Celui qui ne s'y dissout pas à froid est blanc et peut s'obtenir cristallisé d'une solution bouillante. La solution alcoolique n'agit pas sur les couleurs végétales ; l'ammoniaque la transforme en gélée, les sels d'argent et ceux de plomb ne la précipitent pas. Suivant H. ROSE, les deux principes résineux se composent de $C_{20}\ H_{32}\ O_{2}$.

Bétuline. — Ce corps a été trouvé par LOWITZ dans l'écorce de bouleau. On l'obtient suivant HESS, en épuisant l'écorce par l'eau, desséchant et traitant par de l'alcool. La bétuline cristallise alors dans ce liquide à l'état de mamelons. Elle est incolore, fusible à 200°, et possède l'odeur du bouleau; elle peut être sublimée dans un courant d'air, et ne se combine pas avec les acides. Sa composition s'exprime par $C_{20}\ H_{34}\ O_{4}$.

Résine animé. — Elle découle de l'*Hymenaea Courbaril*, arbre qui croît aux Antilles. A l'état pur, elle forme des morceaux jaune pâle à cassure vitreuse et d'une odeur agréable ; elle se ramollit déjà dans la bouche. L'alcool en sépare à froid, comme de la résine élémi, deux résines qui se dissolvent toutes deux dans l'alcool bouillant en lui communiquant une réaction acide.

Euphorbe. — On l'extrait du *Gummi Euphorbium* de la même manière que la résine élémi, dont elle partage, du reste, les propriétés et la composition, avec la différence toutefois que sa solution alcoolique n'est point coagulée par l'ammoniaque. (H. ROSE.)

Benjoin. — Cette résine est le suc durci du *Styrax Benzoin*, arbre qui croît à Sumatra. Elle renferme de l'acide benzoïque, une huile essentielle et trois principes résineux que l'on sépare de la manière suivante. On maintient le benjoin en ébullition avec du carbonate de soude, la résine-gamma s'y dissout alors, tandis que les résines alpha et béta n'en sont pas attaquées ; le résidu traité par l'éther lui cède la résine-alpha. On obtient à l'état de pureté la résine-gamma en précipitant par un acide la solution alcaline et lavant le dépôt produit. Ces trois principes présentent la plupart des propriétés des résines ordinaires. VAN DER VLIET, qui les a étudiés, leur assigne la composition suivante :

Résine-alpha	$C_{70}\ H_{84}\ O_{14}$
Résine-béta	$C_{40}\ H_{44}\ O_{9}$
Résine-gamma	$C_{30}\ H_{40}\ O_{5}$

Ces formules font voir que la résine-béta et la résine-gamma renferment ensemble les éléments de la résine-alpha, ou bien, ce qui revient au même, que la résine-béta peut être représentée par la résine-alpha, moins les éléments de la résine-gamma. VAN DER VLIET s'est assuré par des expériences, qu'en prolongeant l'ébullition du benjoin avec le carbonate de potasse, toute la résine-alpha disparaît ; il ne s'y dissout alors que de la résine-gamma, tandis que la résine-béta reste à l'état insoluble.

La composition de ces résines a été déterminée par l'analyse de leurs sels de plomb.

Résines du baume de la Mecque, du baume du Pérou, du baume de Tolu et du Styrax. — Ces quatre baumes se composent en plus grande partie d'une huile essentielle et d'une résine; les deux derniers renferment en outre de l'acide cinnamique et de l'acide benzoïque. Les résines qu'elles contiennent sont peu étudiées.

Frémy avait déjà constaté dans l'essence du baume de Tolu la présence de l'acide cinnamique. Deville a trouvé plus tard que l'essence contient en outre de l'acide benzoïque, de la cinnaméine et un carbure d'hydrogène, composé d'après la formule C_{24} H_{36} et bouillant à 170° C.

La composition de la résine du baume de Tolu correspond, d'après Deville, à la formule C_{18} H_{20} O_{5}. On l'obtient à l'état de pureté en dissolvant le baume dans une lessive de potasse très diluée et précipitant la solution par un courant d'acide carbonique. La résine bien lavée fond à 102-103° ; à l'état de poudre, elle possède une couleur rougeâtre et attire l'humidité de l'air.

La constitution chimique de cette résine est remarquable en ce qu'elle représente les éléments de l'éther benzoïque, plus 1 atome d'oxigène.

En soumettant le baume de Tolu à la distillation sèche, on obtient de l'eau, de l'oxide de carbone et un résidu de charbon ; mais outre cela, deux liquides huileux, dont l'un est identique avec l'*éther benzoïque* ; l'autre est un carbure d'hydrogène désigné par Deville sous le nom de *benzoène*.

Le benzoène, C_{14} H_{16}, est isomère avec le réinaphle, obtenu par Pelletier et Walter, dans la distillation de l'huile du gaz de l'éclairage par les résines ; mais il en diffère par ses propriétés chimiques.

Le benzoène, mêlé avec de l'acide sulfurique fumant, s'échauffe et se solidifie en donnant une masse cristalline, qui, à l'état de pureté, représente l'*acide sulfobenzoénique*, C_{14} H_{14} S_{2} O_{8} + 3 *aq*.

En traitant le benzoène par de l'acide nitrique concentré, on obtient deux combinaisons azotées, dont l'une, le *nitrobenzoène*, est liquide, et l'autre, le *binitro-benzoène*, C_{14} H_{14} N_{2} O_{4}, solide, cristallisable, fusible à 71°, et se volatilisant à une température plus élevée.

En traitant le benzoène par du chlore sec, on obtient, suivant la durée de la réaction, des liquides ou des corps cristallisables, dans lesquels plusieurs équivalents d'hydrogène sont remplacés par du chlore.

La *styracine* s'extrait du styrax liquide, suivant BONASTRE, par la distillation avec une lessive de potasse. D'après SIMON, on l'obtient en grande quantité en distillant le baume avec une dissolution de carbonate de soude; l'huile essentielle, le *styrol*, passe alors avec les vapeurs aqueuses. La cornue retient du cinnamate de potasse en dissolution dans le liquide, ainsi qu'une quantité considérable de résine. On purifie celle-ci en la lavant avec de l'eau, dissolvant dans 18 à 20 parties d'alcool bouillant et distillant les 2/3 du liquide après l'avoir filtré. La styracine se précipite, par le refroidissement du résidu, à l'état d'une poudre cristalline qu'on lave à froid avec de l'alcool pour enlever la résine qui y adhère; puis on la dissout dans l'éther, qui laisse une petite quantité d'une combinaison de styracine et de soude, on chasse l'éther par l'échauffement au bain-marie, et l'on dissout de nouveau la styracine dans l'alcool.

Elle se prend alors, par l'évaporation spontanée, en beaux cristaux blancs et piliformes, solubles, à la température ordinaire, dans 3 parties d'alcool bouillant, dans 22 parties d'alcool froid, et dans 3 parties d'éther. Elle est insoluble dans l'eau, fond à 50°, et n'agit pas sur les couleurs végétales.

Lorsqu'on dissout la styracine dans 6 à 8 parties d'alcool, la dissolution devient très opaline par le refroidissement; mais le liquide s'éclaircit par l'addition d'un peu d'acide cinnamique, acétique ou sulfurique concentré, ce qui paraît indiquer que la styracine peut s'unir aux acides sans les neutraliser entièrement.

La styracine est composée de C_{24} H_{22} O_2. Lorsqu'on la distille avec de l'acide nitrique, elle donne de l'hydrure de benzoïle et de l'acide hydro-cyanique, ainsi qu'un résidu renfermant de l'acide benzoïque, de l'acide nitro-picrique et une matière résineuse, comme cela s'observe dans la décomposition de l'acide cinnamique par l'acide nitrique. Elle fournit également de l'hydrure de benzoïle par la distillation avec un mélange de chromate de potasse et d'acide sulfurique.

Par la distillation avec de la chaux, elle fournit un produit qui a la même composition que le benzol et le cinnamène de Gerhardt et Cahours, sans en partager les propriétés chimiques.

En distillant la styracine avec une lessive concentrée de potasse caustique, on obtient une huile peu volatile, plus pesante que l'eau, bouillant à 220°, soluble dans 30 parties d'eau bouillante et dans 90 à 100 parties d'eau froide. C'est la *styraçone* de Simon. Il reste dans la cornue de la résine et de l'acide cinnamique en combinaison avec l'alcali. Le procédé le plus avantageux pour préparer ce produit consiste à distiller avec une lessive de potasse fort concentrée la masse résineuse qui reste après la distillation du styrax liquide avec de l'eau. Il passe alors une eau très laiteuse; la styraçone vient surnager, lorsqu'on la sature par du sel marin. Pour l'obtenir pure, on la rectifie après l'avoir séchée par du chlorure de calcium. (Simon.)

Résine de gaïac. — Elle découle spontanément du *Guajacum officinale* et *G. sanctum*; on l'en extrait aussi en distillant le bois qui la renferme; enfin on peut également l'obtenir en traitant par de l'alcool le bois de gaïac râpé ou moulu.

La résine qui découle naturellement des arbres est d'un brun jaunâtre, tirant sur le vert, diaphane et friable. Elle donne une poudre qui verdit à l'air. Celle qui s'extrait par la chaleur ou par l'intermède de l'alcool est d'un brun foncé, et presque opaque. Elle est cassante, se réduit facilement en poudre; sa saveur ne se manifeste pas immédiatement, mais peu à peu elle provoque une sensation d'âcreté.

Elle fond aisément par la chaleur, en répandant une odeur qui n'est pas désagréable.

Elle bleuit au contact de l'air, ainsi que de certaines substances organiques, telles que le mucilage de gomme arabique, les racines fraîches de guimauve, le raifort, la chicorée, les pommes de terre, les oignons et beaucoup d'autres matières végétales; à l'état récent, ces matières colorent en bleu la teinture de gaïac. L'acide hyponitrique et l'éther nitreux la colorent également en beau bleu, d'une manière passagère.

La teinture de gaïac mélangée avec de l'acide hydrocyanique

colore également en bleu les sels de cuivre; mais cette teinture disparaît bientôt.

La résine de gaïac se compose, suivant UNVERDORBEN, de deux principes dont l'un est fort soluble dans l'ammoniaque aqueuse, et qui précipite la solution alcoolique de l'acétate de cuivre; l'autre forme avec l'ammoniaque une combinaison goudronneuse qui ne se dissout que dans 6000 parties d'eau, et qui ne précipite pas l'acétate de cuivre. La première résine se comporte également avec les bases comme un acide et donne avec elles des produits salins.

Le perchlorure de fer colore également en bleu la teinture de gaïac; la teinte disparaît tant par une désoxidation que par une oxidation.

D'après THIERRY, il existe dans la résine de gaïac un acide particulier, semblable à l'acide benzoïque ou cinnamique, mais plus soluble dans l'eau. Il l'a obtenu par la sublimation, en chauffant directement cette résine ou en la traitant par l'alcool, saturant l'acide gaïacique impur ainsi obtenu par de la baryte, et décomposant le sel de baryte par l'acide sulfurique.

PELLETIER a trouvé pour la composition de la résine de gaïac pure 71,00 de carbone, 7,03 d'hydrogène et 21,97 d'oxigène.

Le savon de gaïac (le résinate à base d'alcali) donne avec la dissolution d'or un précipité qui se dissout dans une lessive de potasse avec une couleur pourpre. Il produit des combinaisons semblables avec l'oxide de cuivre et l'oxide d'argent. Par la distillation sèche, il fournit deux huiles qu'on peut obtenir incolores en les rectifiant sur de la potasse et sur de l'acide sulfurique. L'une d'elles, la plus volatile, est plus légère que l'eau; l'autre est plus pesante que ce liquide.

Suivant BUCHNER, la résine de gaïac est sans saveur à l'état de pureté; mais telle qu'elle se rencontre dans la nature, elle renferme un principe âcre auquel elle doit probablement sa vertu médicamenteuse.

D'après TROMMSDORFF, l'écorce de gaïac renferme une résine particulière brun foncé, inodore, sans saveur immédiate, mais d'un arrière-goût brûlant; cette résine ne bleuit pas au conctact

de l'air ni des corps que nous avons mentionnés plus haut. Le bois de gaïac au contraire contient la résine qui bleuit. Le principe âcre (la *gaïacine*) se rencontre, selon ce savant, en plus forte proportion dans l'écorce que dans le bois.

On reconnaît la falsification de la résine gaïac par la colophane, en mélangeant la teinture avec de l'eau et ajoutant une lessive de potasse caustique au liquide laiteux, de manière à l'éclaircir; si le liquide reste clair par l'addition d'un excès de potasse, la résine est exempte de colophane; si elle a été mélangée avec cette dernière, il se produit au contraire un résinate insoluble. (SCHAUB et BUCHOLZ.)

Le savon de gaïac est fort soluble dans l'eau et l'alcool.

Résine laque.— Cette résine exsude, sous la forme d'un liquide laiteux, de plusieurs variétés de *Ficus* (telles que *Zizyphus Jujuba*), à la suite d'une piqûre qu'y fait un insecte nommé *Coccus Lacca.*

On rencontre dans le commerce trois espèces de laques : la *laque en bâtons*, la *laque en grains* et la *laque plate ou en écailles.* Cette dernière est la plus pure. Toutes les trois renferment, outre 70 à 90 centièmes de résine, une matière colorante rouge, de la cire et du mucilage.

Pour obtenir la résine à l'état de pureté, on épuise la laque par de l'alcool; la solution alcoolique la laisse déposer sous forme d'une masse dure, cassante et de couleur brune; c'est un mélange de plusieurs principes résineux et dont la composition n'est pas connue.

Elle se dissout dans les alcalis aqueux.

On emploie souvent comme vernis un mélange de laque, de térébenthine et de mastic dissous dans l'alcool.

UNVERDORBEN a trouvé dans la laque plusieurs substances, savoir : une résine soluble dans l'alcool et l'éther, une autre soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther, une troisième peu soluble dans l'alcool froid, une quatrième cristallisable, et enfin une résine insoluble dans l'huile de pétrole, soluble dans l'alcool et l'éther, ainsi que des acides gras, de la cire, une matière colorante et une matière extractive.

Résine dammara. — C'est sous ce nom qu'on trouve dans le commerce une résine blanchâtre qui vient des Indes orientales.

Elle est sans saveur ni odeur, entièrement soluble dans les huiles grasses et les huiles volatiles, et donne un bon vernis.

Elle paraît renfermer deux principes particuliers qui n'ont pas encore été examinés.

Mastic. — Cette résine s'extrait par incision du *Pistacia lentiscus*, arbre qui croît dans les îles de l'Archipel. Elle est en larmes ou en grains jaunâtres et transparents qui émettent, par l'échauffement, une odeur aromatique. Elle renferme également deux résines que l'on peut séparer par l'alcool, et que l'on n'a pas encore étudiées. La résine soluble dans l'alcool a reçu le nom de *masticine*.

Sang-dragon. — On l'extrait particulièrement du *Dracena Draco*, ainsi que des fruits du *Calamus Rotang*. Il est brun en masse, d'un rouge vermillon en poudre, sans saveur ni odeur, se dissout aisément dans l'alcool et l'éther, et ne possède pas de propriétés acides; il s'emploie dans la fabrication des vernis rouges.

Melandri a donné le nom de *dracenine* à la partie insoluble dans l'acide sulfurique.

Sandaraque. — C'est une résine odorante fournie par le *Juniperus communis* de la zone torride. Elle se comporte comme les autres résines acides. Suivant Unverdorben, elle se compose de trois principes résineux. On l'emploie en médecine et dans la préparation des vernis; on s'en sert aussi pour empêcher le papier de boire.

Tacamahaca. — Cette résine est odorante comme la sandaraque; elle partage les propriétés ordinaires des matières résineuses, et se dissout dans l'alcool, l'éther et les alcalis.

Ladanum. — C'est une résine brune, molle et odorante que l'on tire du *Cistus creticus*, arbre qui croît dans les îles de l'Archipel. Elle se trouve dans le commerce sous forme de galettes contournées en spirales.

Résine de pasto. — Les Indiens se servent de cette résine pour rendre le bois imperméable à l'eau. Sa composition s'exprime, suivant Boussingault, par $C_5 H_8 O$; elle a donc quelque rapport avec celle de l'élémi et de la résine de copahu.

Résine de la cera de palma. — Elle a été extraite par Boussin-

GAULT de la cera de palma, au moyen de l'alcool. Celui-ci dissout la résine à froid sans attaquer la matière cireuse. La dissolution alcoolique donne, par l'évaporation, une résine jaunâtre qui fond à 100°, se dissout mieux dans l'alcool bouillant que dans l'alcool froid, et est aussi soluble dans l'éther et les huiles essentielles.

Résine de jalap. — On l'extrait de la racine du *Convolvulus* (*Ipomaea*) *Jalappa*. C'est une résine compacte, très fragile et friable, d'une couleur jaune grisâtre, terne, presque sans odeur, d'une saveur d'abord presque nulle, puis fort âcre. Elle se compose de deux principes résineux qui diffèrent par leur solubilité dans l'éther. L'acide nitrique la dissout également à froid sans dégagement de gaz.

Elle s'emploie comme purgatif. Plusieurs racines, telles que le liseron (*Convolvulus arvensis et Sepium*), la soldanelle (*C. soldanella*), le turbith (*C. turpethum*) et le méchoacan (*C. mechoacana*), donnent des résines qui ressemblent beaucoup à celle de jalap.

Résine de castoréum. — Elle est brun foncé, dure, amère et âcre ; peu soluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther absolu, et soluble en petite quantité dans l'éther alcoolique.

Résine copal. — Jusqu'à présent on croyait que cette résine provenait du *Rhus copallinum*, mais il paraît, d'après les renseignements plus récents de VON MARTIUS et de HAYNE, qu'elle s'extrait de plusieurs variétés d'*Hymenea*, de *Trachylobium* et de *Vouapa* ; il est possible toutefois qu'elle soit une résine fossile analogue au succin, avec lequel elle a d'ailleurs beaucoup d'analogie. Peut-être n'est-ce qu'un produit altéré par l'effet de l'air et de l'eau, provenant des mêmes arbres que la résine animé et la résine dammara.

Le copal est jaunâtre, transparent, dur et sonore, et se rencontre, dans le commerce, à l'état de masses irrégulières et arrondies d'une densité de 1,045-1,139. Il est sans saveur ni odeur, fusible sans décomposition, et ne fournit pas d'acide succinique par la distillation sèche. Il se dissout à chaud dans la potasse aqueuse et se divise alors en deux résines dont l'une y

reste dissoute à froid, tandis que l'autre se prend en gelée. Il est peu soluble dans l'alcool absolu ; on peut augmenter sa solubilité dans ce liquide, en l'abandonnant, à l'état de poudre, pendant plusieurs mois, dans un lieu aéré. L'addition du camphre favorise également sa dissolution. Suivant BERZÉLIUS, on peut humecter la poudre de copal avec de l'ammoniaque dans un vase clos, de sorte qu'elle se gonfle peu à peu en une masse gélatineuse ; l'alcool la dissout à chaud, et donne un vernis qui devient blanc et opaque par la dessiccation.

Cette résine se gonfle beaucoup dans l'éther et finit par s'y dissoudre complétement. La masse gélatineuse se dissout également dans l'alcool bouillant.

L'essence de romarin dissout aussi le copal en assez grande quantité ; l'essence de térébentine en dissout moins.

Pour préparer le vernis de copal, on chauffe doucement dans un ballon de verre mince les morceaux de résine, de manière à les faire fondre sans qu'ils brunissent ; puis on y ajoute, par petites portions, de l'essence de térébenthine, préalablement portée à une chaleur modérée ; si l'on observe bien toutes ces conditions, le copal se dissout bien et donne un vernis incolore.

Le copal renferme, suivant UNVERDORBEN, cinq principes résineux, ainsi qu'une trace d'huile essentielle.

Résines de la tourbe. — MULDER a extrait des tourbes de Hollande plusieurs résines particulières dont il a déterminé la composition. Les tourbes de Frise contenaient les résines suivantes :

Résine-alpha	C_{30}	H_{50}	O_{9}
Résine-béta	C_{77}	H_{134}	O_{9}
Résine-gamma	C_{104}	H_{188}	O_{9}
Résine-delta	C_{131}	H_{242}	O_{9}

Les espèces légères de certaines localités renfermaient :

Résine-alpha	C_{35}	H_{56}	O_{8}
Résine-gamma	C_{90}	H_{168}	O_{6}

Un grand nombre de plantes renferment des matières résineuses dont les caractères chimiques sont loin d'être connus.

VERNIS.

Les *vernis* servent à couvrir d'un enduit mince et imperméable les objets de bois ou de métal que l'on veut préserver de l'action de l'air et de l'humidité, et à rendre en même temps leur surface lisse et brillante.

On prépare les vernis avec les huiles siccatives ou avec les résines; nous avons déjà parlé plus haut de la propriété que possèdent les huiles siccatives de se résinifier à l'air, lorsqu'elles se trouvent en couches minces, et de produire ainsi des enduits élastiques et imperméables à l'eau.

Nous n'avons plus qu'à dire quelques mots sur les vernis de résine. Ce sont des dissolutions de résine qui, appliquées en couches minces sur les corps, s'y dessèchent par suite de la vaporisation ou de la solidification du solvant, et y laissent ainsi un résidu résineux.

On distingue les *vernis à l'esprit*, les *vernis à l'essence* et les *vernis gras*, suivant les solvants avec lesquels on les prépare. Ainsi on les fait avec l'alcool, avec l'essence de térébenthine ou avec des huiles grasses siccatives, telles que l'huile de lin, d'œillet ou de noix.

Pour les vernis à l'esprit, on prend de l'alcool très fort, de 92 p. c. au moins. On facilite la dissolution de la résine en y mêlant du verre en poudre. Les vernis à l'esprit sont les plus brillants, mais aussi les plus cassants; on en peut diminuer la rigidité par une addition de térébenthine. Les résines qu'on emploie ordinairement pour ces vernis sont : le mastic, la sandaraque, la laque en écailles, l'élémi et le copal. Les menuisiers emploient ordinairement une dissolution alcoolique de laque en écailles qu'ils frottent sur les boiseries avec un chiffon imbibé d'huile.

Les mêmes résines, dissoutes dans l'essence de térébenthine, donnent des vernis plus souples, car l'essence elle-même se dessèche en une résine molle.

Le copal et le succin, tels qu'on les trouve dans le commerce, ne se dissolvent pas dans l'essence de térébenthine ni dans l'huile de lin; pour pouvoir les employer à la fabrication des vernis, on

les fait fondre à grand feu dans un vase assez haut d'argile ou de fonte, puis, quand la masse est bien liquide, on y ajoute du vernis d'huile de lin préalablement chauffé (60 gr. environ pour 500 gr. de résine), et enfin, dès que le tout se trouve bien intimement mélangé, on y verse, par petites portions, autant d'essence de térébenthine chaude qu'on a pris de résine. Les vernis ainsi préparés sont fort solides et font bon usage ; toutefois ils ne sont pas incolores comme les vernis à l'esprit.

Quelquefois on donne aux vernis des teintes particulières : on emploie, à cet effet, le curcuma, la gomme-gutte, le rocou, le sang-dragon, la cochenille, le bois de sandal, l'oxide de cuivre, le cinabre, l'indigo, le bleu de Prusse, le jaune de chrôme, etc.

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE DES RÉSINES.

Toutes les résines se décomposent plus ou moins lorsqu'on les expose à une température élevée ; elles fournissent en général des hydrogènes carbonés gazeux, des produits liquides composés également d'hydrogène et de carbone, ainsi qu'un résidu de charbon. La formation de pareils produits n'a rien qui doive nous étonner pour des corps où l'oxigène est en si petite proportion, par rapport aux autres éléments.

On a peu examiné les produits de la distillation des résines ; tout ce que nous en savons se rapporte à la décomposition de la colophane, qui a formé l'objet des travaux de FRÉMY, de PELLETIER et de WALTER.

Nous avons déjà fait observer plus haut (page 386) que l'acide pinique donne, par la distillation sèche, de l'acide colopholique.

Lorsqu'on distille, suivant FRÉMY, la colophane à la température où elle entre en ébullition, il passe de l'eau, un peu d'essence de térébenthine, ainsi qu'une huile peu fluide et jaune, sans odeur ni saveur, et que la rectification rend incolore. Elle bout à 250°, ne se dissout pas dans l'eau, se dissout peu dans l'alcool et aisément dans l'éther. La potasse ne l'attaque pas ; l'acide nitrique l'oxide, et l'oxide de plomb la réduit. FRÉMY lui a donné le nom de *résinéine* ; sa composition, d'après ce chimiste, est égale à C_{20} H_{30} O.

D'après Pelletier et Walter, la colophane exposée à la chaleur rouge dans des appareils à gaz donne, outre des hydrogènes carbonés gazeux, plusieurs produits fort hydrogénés.

Lorsqu'on distille la résine de pin, comme cela se pratique dans les usines à gaz, il se produit, en même temps que des corps gazeux, une huile brune dont la quantité s'élève à 30 pour cent environ de la résine employée; cette huile se rencontre dans le commerce sous le nom de *brai sec*. On la distille dans un grand alambic et l'on fractionne les nouveaux produits. La première portion qui passe entre 130 et 160° est la *vive essence* des fabricants; à 280°, il en distille une autre qui a reçu le nom d'*huile fixe* en raison de sa faible volatilité; en même temps que ces produits passent, il se sublime toujours de la naphtaline. Pendant la distillation de l'huile fixe, la température s'élève à 350°; à la fin on recueille un corps noir, brunâtre, et qui porte le nom de *matière grasse*. L'alambic retient un résidu de charbon.

La vive essence que l'on tire des fabriques est d'un rouge de succin, d'une odeur très forte, et réagit acide. En la distillant dans un bain d'huile, on peut la décomposer en quatre substances, savoir : en deux huiles volatiles différant par leur point d'ébullition, en naphtaline, et en une petite quantité d'une matière colorante qui reste à l'état de goudron.

Rétinaphte.— En traitant à plusieurs reprises (15 ou 20 fois) la partie la plus volatile de la vive essence par de l'acide sulfurique et par une lessive de potasse, Pelletier et Walter en ont extrait un liquide très léger qui n'était pas altéré par trois rectifications sur le potassium; ils l'appellent *rétinaphte*. Il est parfaitement limpide, d'une odeur agréable qui rappelle celle de quelques labiées, et d'une saveur un peu âcre; il réfracte fortement la lumière, bout d'une manière constante à 108°, et ne se solidifie pas encore à —20° C. Trois analyses ont donné pour formule: $C_7 H_8$ (91,7 carbone et 9,0 hydrogène); la densité de sa vapeur a été trouvée égale à 3,23 (d'après le calcul 3,226), nombre qui correspond à 4 volumes pour la formule $C_{14} H_{16}$.

Le chlore sec ou humide donne, en agissant sur le rétinaphte bouillant une huile très dense, brun jaunâtre, d'une saveur fort âcre et d'une odeur de raifort très prononcée; sa vapeur

excite le larmoiement. Ce produit a beaucoup d'analogie avec le chlorure de benzoïle; il a le même aspect, la même densité et presque la même odeur. Mais le *chloro-rétinaphte* ne donne pas avec l'eau de l'acide benzoïque et de l'acide hydrochlorique, car il ne renferme pas d'oxigène. Sa composition est probablement $C_{14}\ H_{12}\ Cl_{4}$. Il donne avec la potasse du chlorure de potassium et une huile brune qui présente une odeur particulière.

Le brôme donne avec le rétinaphte un produit analogue. L'acide nitrique produit avec le rétinaphte du deutoxide d'azote, de l'acide prussique, ainsi qu'une matière blanche et grenue qui reste dans la cornue.

Retinylène. — La vive essence fournit une seconde huile qui est moins volatile que le rétinaphte. C'est d'elle que PELLETIER et WALTER ont extrait un nouvel hydrogène carboné qu'ils appellent *rétinylène.*

Pour l'avoir à l'état de pureté, il faut le distiller plusieurs fois, en mettant toujours de côté les portions les plus volatiles qui pourraient renfermer du rétinaphte. On les traite à quelques reprises par de l'acide sulfurique concentré et de la potasse caustique, et après chaque traitement on les distille avec de l'acide sulfurique. Cette dernière opération, qui aboutit à éloigner la naphtaline, ne doit cependant pas être répétée trop souvent, car l'acide attaque le rétinylène lui-même. Enfin on rectifie le produit, comme précédemment, sur du potassium qu'il ne faut toutefois pas prendre en trop forte dose, car il pourrait aussi altérer le rétinylène.

Le rétinylène, à l'état de pureté, est parfaitement limpide, inaltérable à la lumière, moins mobile que le rétinaphte, d'une densité de 0,87 ; il bout à 150° et distille sans résidu. Son odeur est différente de celle du rétinaphte, sa saveur est plus âcre et quelque peu amère, sa composition est égale à $C_{9}\ H_{12}$; la densité de sa vapeur a été trouvée égale à 4,244; d'après la formule $C_{18}\ H_{24}$, qui correspond à 4 volumes, on obtient 4,247.

Le rétinylène, comme le rétinaphte, dissout le soufre et l'iode ; les produits qu'il donne sous l'influence du chlore et de l'acide nitrique n'ont pas été examinés.

Suivant GERHARDT et CAHOURS, le rétinylène se dissout dans l'acide sulfurique fumant, en donnant un acide du genre des acides

viniques; la dissolution est rouge et se décolore par l'eau sans que l'huile s'en sépare. En saturant par du carbonate de baryte, on obtient un sel blanc soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, et qui a pour composition $C_{18}\ H_{22}\ S_2\ O_8$, Ba O. Il est isomérique avec le sulfo-cuménate de baryte.

Rétinole. — L'*huile fixe*, c'est-à-dire la partie opaline qui passe à 280°, est vert brunâtre, blanc sur les bords, opaline et souvent trouble. Quand on l'a filtrée à travers du plâtre, exposée au soleil et traitée par une lessive de potasse, elle est assez pure pour pouvoir servir dans la peinture des bâtiments. Cependant elle renferme encore, en cet état, de l'acide acétique et une matière bitumineuse sur laquelle nous reviendrons tout à l'heure, en parlant de la matière grasse. Complétement purifiée par des traitements semblables aux précédents, elle donne un hydrogène carboné qui a reçu le nom de *rétinole*.

Le point d'ébullition du rétinole pur est à 238°; comme on ne parvient à le distiller qu'à feu nu, il s'en décompose toujours une petite portion en deux parties, dont l'une est plus volatile et l'autre plus fixe que le rétinole; on peut donc déjà considérer comme du rétinole le liquide qui bout entre 236 et 240°.

Il est limpide, doux au toucher, sans odeur ni saveur; il ne se colore pas à la lumière; sa densité est de 0,9. Il renferme $C_8\ H_8$ ou plutôt, en prenant pour base la densité de sa vapeur qui est 7,11 (d'après le calcul 7,29), $C_{32}\ H_{32} = 4$ volumes.

Le rétinole produit sur le papier une tache grasse qui disparaît au bout de quelque temps; le potassium n'en est pas altéré; lorsque le rétinole est mélangé de rétinylène, le potassium y noircit. Il absorbe plusieurs gaz, et notamment l'acide sulfureux.

Lorsqu'on le traite par du chlore, à la température de l'ébullition, il se colore en brun jaunâtre; après le refroidissement, on obtient une masse transparente et épaisse, d'une légère odeur de rose.

L'acide nitrique, en agissant sur lui à chaud, ne donne ni acide prussique, ni matière cristalline, mais il produit un liquide huileux très coloré.

Le rétinole se combine avec les corps gras et les huiles, de même il dissout plusieurs résines.

Rétistérène. — Le dernier produit de la distillation des résines, c'est-à-dire la *matière grasse*, a reçu de PELLETIER et WALTER le nom de *métanaphtaline*, et de DUMAS celui de *rétistérène*. On le purifie de la manière suivante : on fait bouillir légèrement la matière grasse pour en chasser les hydrogènes carbonés liquides, puis on la distille à un feu vif ; elle donne ainsi une substance d'un blanc orangé et de l'aspect de la cire. Après l'avoir distillé plusieurs fois, on exprime ce produit entre du papier joseph, on le dissout dans de l'alcool fort, et on traite les cristaux par de l'acide sulfurique, à des reprises différentes. La matière est pure lorsque l'acide sulfurique n'en est plus coloré.

Le rétistérène est blanc, cristallin, sans saveur, et d'une légère odeur de cire ; il fond à 67° et bout à 325°. Il est entièrement insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool à froid, très soluble à chaud et surtout dans l'alcool absolu ; il cristallise de sa solution en lamelles. L'éther le dissout encore mieux ; la naphte, l'essence de térébenthine et les hydrogènes carbonés dont on vient de parler sont ses meilleurs solvants. Il se distingue très bien d'autres produits empyreumatiques par son point de fusion, son point d'ébullition et sa solubilité dans l'alcool, l'éther et les huiles. La paraffine fond à 43°, la naphtaline à 79° et l'anthracène (la para naphtaline) à 180°.

L'analyse a donné pour le rétistérène la même composition que pour la naphtaline, savoir : 93,7 carbone et 6,9 — 6,5 hydrogène.

Le rétistérène ne se combine pas avec les alcalis ; l'acide sulfurique concentré n'y agit pas à froid, mais à chaud il le charbonne. Le chlore le décompose, déjà à froid, en dégageant de l'acide hydrochlorique et en donnant un produit verdâtre et résinoïde qui n'a pas été examiné. L'acide nitrique le transforme en une matière jaune d'ocre, résineuse et non volatile ; l'anthracène est converti dans les mêmes circonstances en un produit sublimable.

MATIÈRES COLORANTES

NON AZOTÉES.

Les plantes doivent les couleurs variées qui les distinguent à la présence de certains principes qu'il est souvent facile d'isoler. Ces principes portent en général le nom de *matières colorantes*; ils présentent toutes les nuances; les plus répandues cependant sont rouges, jaunes ou vertes.

Les parties végétales colorées renferment ordinairement deux principes colorants, et même souvent plusieurs; les principes rouges sont généralement accompagnés de principes jaunes, ce qui rend assez difficile leur extraction à l'état de pureté.

La solubilité des matières colorantes varie beaucoup : les unes sont solubles dans l'eau, les autres ne se dissolvent que dans l'alcool et l'éther; toutes sont capables de se combiner avec les alcalis et de les neutraliser; beaucoup d'entre elles se combinent avec les acides.

Au contact de la lumière, et notamment en présence de l'humidité, les matières colorantes éprouvent une certaine altération; elles absorbent de l'oxigène, perdent leur couleur et *blanchissent*. La plupart de ces matières se détruisent comme à la lumière solaire, lorsqu'on les maintient dans un courant d'air chauffé à 120 ou à 200°. Elles se détruisent bien plus facilement lorsqu'elles sont dissoutes dans une lessive alcaline, car celle-ci favorise l'absorption de l'oxigène.

Les combinaisons des matières colorantes avec les alcalis n'ont ordinairement plus la même couleur que le principe colorant, ce qui est cause que ces matières changent instantanément de teinte lorsqu'elles rencontrent des alcalis; les principes

jaunes brunissent ordinairement dans ces circonstances, les rouges prennent une teinte violacée, bleue ou verte. Beaucoup de matières colorantes présentent le même changement de nuance au contact des acides; les rouges foncées acquièrent ordinairement par eux une teinte plus claire, les bleues deviennent rouges.

Un grand nombre de matières colorantes ne se trouvent pas dans les plantes dans le même état où on les obtient par l'extraction ; c'est ainsi que la racine de garance est jaune à l'état récent, et ne rougit que par une espèce de fermentation ; le bois de Brésil, ainsi que celui de campêche, est jaune ou jaune brunâtre à l'état vert, et l'un et l'autre rougissent par l'action de l'air. Une décoction de ces deux bois absorbe l'oxigène de l'air, et devient plus foncée ; si le contact est assez prolongé, on voit s'y produire des principes colorants cristallins qu'on ne trouve pas dans le bois vert.

Les matières dont nous venons de parler doivent donc leur couleur à l'absorption d'une certaine quantité d'oxigène qu'on peut souvent leur enlever par des agents réducteurs, comme l'hydrogène sulfuré et le zinc ; cette réduction les rend alors incolores. Lorsqu'on les expose de nouveau à l'air, après les avoir ainsi décolorées, elles réabsorbent de l'oxigène et reprennent leur couleur primitive.

Il existe également un grand nombre de substances incolores qui s'oxident lorsqu'elles se trouvent au contact simultané de l'air et de l'ammoniaque, de manière à produire des principes colorés, souvent azotés. C'est dans cette classe de matières colorantes qu'il faut ranger le tournesol, l'orcéine, la phlorizéine, etc.

On connaît de même d'autres substances incolores, telles que l'acide gallique et le tannin, qui, dissoutes dans une lessive alcaline et exposées à l'air, prennent une teinte bleu foncé ou pourpre. Ainsi une noix de galle suspendue dans l'eau contenant un peu de carbonate de chaux ou de magnésie s'entoure bientôt d'une auréole verte, qui bleuit peu à peu, devient pourpre et enfin noire; l'acide gallique et le tannin peuvent donc se transformer en présence de l'oxigène et d'un alcali dans de véritables matières colorantes.

Toutes les matières colorantes sont détruites par le chlore; la plupart d'entre elles se combinent, sans se décomposer, avec l'acide sulfureux, et produisent avec lui des combinaisons incolores; elles *blanchissent*. Lorsqu'on sépare l'acide sulfureux par un autre acide, ou qu'on le transforme en acide sulfurique par absorption de l'oxigène, la couleur de la matière reparaît. Ainsi, par exemple, une rose rouge blanchit dans le gaz sulfureux; trempée dans l'acide sulfurique étendu, elle reprend sa couleur; l'eau chlorée la lui restitue également, mais bientôt après elle la détruit, de sorte que la rose blanchit de nouveau.

La plupart des matières colorantes ont une grande affinité pour l'alumine, de même que pour l'oxide d'étain et pour d'autres oxides qui tiennent le milieu entre les bases et les acides; leurs combinaisons avec ces corps portent le nom de *laques*, et sont employées en peinture. On prépare ordinairement les laques à base d'alumine en dissolvant la matière colorante dans de l'eau alunée et précipitant la solution par un alcali. Quand on met de l'alumine dans une dissolution de teinture, cet oxide s'empare ordinairement du principe colorant et se combine avec lui.

Le charbon végétal décolore, ainsi que le charbon animal, en présence d'un peu d'acide libre, la plupart des teintures, et se combine avec la matière colorante; les alcalis la reprennent au charbon.

MATIÈRES COLORANTES JAUNES.

Jaune de curcuma ou curcumine. — On l'extrait de la racine de *Curcuma longa*. Pour l'isoler, on épuise la racine sèche par de l'alcool bouillant, et, après avoir évaporé la teinture à siccité, on traite le résidu par de l'éther qui dissout la curcumine. (VOGEL et PELLETIER.)

Elle est résinoïde, plus pesante que l'eau, fusible à 40°, d'un brun rougeâtre en masse, jaune en poudre, presque insoluble dans l'eau. Les lessives alcalines la dissolvent aisément, et la font passer au rouge brun. C'est sur cette réaction qu'est fondé l'emploi du papier teint au curcuma pour reconnaître les alcalis.

Les acides étendus ne dissolvent pas la curcumine; ils font pâ-

lir sa dissolution. Plusieurs acides minéraux, à l'état concentré, la dissolvent avec une couleur cramoisie : l'eau l'en précipite en flocons jaunes.

Sa dissolution alcoolique n'est point altérée par une dissolution d'acide borique dans l'alcool ; par l'évaporation du mélange, il se dépose un composé cramoisi.

On emploie le curcuma dans la teinture des laines et de la soie ; on s'en sert également en pharmacie et dans l'art culinaire.

Résine jaune de gomme-gutte. — La gomme-gutte vient du *Garcinia Gambogia* (*Gambogia Gutta* L.) et du *Stalagmites gambogioides* M. Suivant CHRISTISON, BRACONNOT et JOHN, elle renferme 60 à 90 pour cent d'une résine jaune que l'on peut en extraire au moyen de l'éther. Par l'évaporation de la dissolution, on obtient cette résine sous la forme d'une masse rouge qui donne une poudre d'un jaune vif.

Elle est à peu près sans saveur ni odeur, et agit comme drastique. Elle est insoluble dans l'eau froide ; l'alcool et l'éther la dissolvent aisément à chaud. La potasse caustique la dissout en donnant un liquide neutre d'un rouge foncé.

Ses combinaisons avec les terres alcalines sont insolubles, ainsi que celles avec les oxides métalliques. Le protoxide d'étain donne avec elle une belle combinaison jaune ; le protoxide de fer en donne une brune, et l'oxide de cuivre une verte.

Le chlore blanchit et détruit la résine de gomme-gutte. Lorsqu'on la délaie dans l'eau chlorée et qu'on évapore le mélange, on obtient une substance jaune clair, insoluble dans l'eau, et qui renferme de l'acide hydrochlorique en combinaison chimique. L'acide nitrique décompose la résine par l'ébullition, et produit de l'acide oxalique.

Rocou. — Le rocou est une pâte qu'on prépare avec les semences de *Bixa orellana* et de *Metella tinctoria* ; elle renferme un principe colorant jaune qui possède une odeur très forte. Pour l'en extraire, on dessèche le rocou, on l'épuise avec de l'alcool, et l'on traite par de l'éther la teinture alcoolique évaporée à siccité. Après l'éloignement de l'éther, le principe colorant reste à l'état d'une masse brun rougeâtre, molle, visqueuse, fusible à chaud, et qui ne devient pas cassante par l'action du froid.

Cette matière colorante est plus pesante que l'eau et ne s'y dissout que fort peu. On peut également l'obtenir en épuisant le rocou par de la potasse caustique, qui donne une dissolution rouge foncé, et sursaturant celle-ci par un acide; le principe colorant se dépose alors avec une couleur orangée.

L'acide sulfurique concentré la rend bleue, puis verte, et enfin violette; l'acide nitrique étendu ne l'altère pas à froid; l'acide nitrique concentré, ajouté en petite quantité au principe jaune, lui communique une couleur verte, puis jaune, et donne un produit qui détone aisément par l'échauffement.

Les huiles grasses et les huiles essentielles sont colorées par le rocou en jaune rougeâtre.

Suivant CHEVREUL, le rocou renferme deux principes colorants : l'un est jaune, soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther, et colore en jaune les étoffes alunées; l'autre est rouge, peu soluble dans l'eau, fort soluble au contraire avec une couleur orangée dans l'éther et l'alcool.

Carotine. — On appelle ainsi la matière colorante des carottes (*Daucus Carota*). Pour l'isoler, on épuise par de l'éther les carottes desséchées, ou bien le coagulum qu'on obtient par l'échauffement du suc récemment exprimé; l'éther s'empare de la matière colorante et d'une huile grasse. Après avoir évaporé la dissolution, on traite le résidu par de l'ammoniaque caustique qui enlève presque toute la substance grasse. Puis on dissout de nouveau le résidu dans l'éther auquel on a mélangé un peu d'alcool. Par l'évaporation spontanée, la carotine se prend alors en petits cristaux, couleur de rubis, que l'on reconnaît à la loupe pour être des tables à quatre pans. On la met sur du papier joseph et on enlève les dernières traces d'huile au moyen de l'ammoniaque.

La carotine, ainsi purifiée, se conserve longtemps sans s'altérer, même à la lumière solaire. Elle n'a ni odeur ni saveur, n'agit pas sur les couleurs végétales, n'est point volatile et ne se dissout pas dans l'eau. L'alcool anhydre la dissout en petite quantité; l'éther ne la dissout qu'à la faveur d'un peu d'huile grasse. Les huiles grasses la dissolvent aisément en se colorant d'un beau jaune; cette teinte s'altère très vite par la lumière, ainsi que par

le rancissement de l'huile, de sorte qu'on ne peut extraire la carotine que des carottes récemment desséchées. Ni l'acide acétique, ni les alcalis ne la dissolvent. (WACKENRODER.)

Plusieurs parties végétales doivent leur couleur jaune à un principe résinoïde ; telles sont les fleurs du bouillon blanc, les narcisses, les fruits de l'églantier, l'écorce de la bourdaine, etc.

Rhabarbarine (jaune de rhubarbe, rhéine). — Les racines des diverses variétés de *Rheum* renferment une matière colorante jaune, ainsi que du tannin. On obtient ce principe colorant à l'état de pureté en épuisant les racines par de l'alcool, évaporant l'extrait à siccité, et traitant par l'eau tant que le mélange se trouble. On lave le résidu par l'eau froide, puis on le dissout dans l'eau bouillante, d'où la matière colorante se précipite par le refroidissement; ensuite on la dissout dans l'alcool absolu, et après avoir chassé l'alcool par la distillation, on épuise le résidu par de l'éther tant que ce liquide jaunit. On peut également traiter l'extrait alcoolique des racines par de l'acide sulfurique étendu, tant qu'il se forme un précipité foncé qui s'agglomère rapidement. Si l'on ajoute trop d'acide, le précipité devient jaune et pulvérulent, et renferme beaucoup de tannin. Enfin, un troisième procédé consiste à traiter d'abord par de l'ammoniaque l'extrait aqueux, aussi longtemps qu'il se forme un précipité rouge foncé, à délayer celui-ci dans peu d'eau et à y ajouter assez d'acide sulfurique pour faire disparaître la coloration rouge. Le produit obtenu d'une manière ou de l'autre est traité par l'alcool et l'éther comme celui qui a été précipité de la solution dans l'eau bouillante.

La rhabarbarine cristallise de sa solution dans l'alcool ou dans l'éther à l'état grenu, et avec une couleur orangée; à l'état sec elle est inodore, mais lorsqu'elle est humide elle sent la rhubarbe. Elle est peu soluble dans l'eau froide; elle s'y dissout mieux à chaud et se dépose par le refroidissement sous la forme d'une masse extractive. L'alcool la dissout aussi très mal à froid; il en faut 350 parties pour la dissoudre. Ses solutions sont d'une amertume désagréable et ont une légère réaction acide.

Le perchlorure de fer colore en brun la dissolution alcooli-

que; l'acétate de plomb lui communique la couleur de la rouille; au bout de quelque temps il se produit dans le mélange un précipité rouge clair.

La rhabarbarine se dissout dans les alcalis avec une couleur violette. L'alun décolore cette dissolution d'une manière complète, en donnant un précipité rouge, fort beau, et parfaitement insoluble dans l'eau.

Elle fond à une douce chaleur, et se sublime en grande partie sans s'altérer. (Geiger.)

Dulk est d'avis que la rhabarbarine est un produit altéré, et qu'elle ne se trouve pas sous cette forme dans la rhubarbe. Il propose donc d'épuiser celle-ci par une dissolution ammoniacale, de faire digérer l'extrait avec du carbonate de baryte jusqu'à ce que l'odeur ammoniacale ait entièrement disparu, et que les sels de fer n'en soient plus précipités en vert. Puis il jette sur un filtre la dissolution barytique, la précipite par de l'acide hydrofluosilicique, évapore le tout à siccité, verse dessus une dissolution d'ammoniaque dans l'alcool, filtre, précipite par de l'acétate de plomb basique, et décompose le précipité par de l'hydrogène sulfuré. Par l'évaporation on obtient alors une masse hygroscopique, jaune rougeâtre, et entremêlée de cristaux, et c'est cette masse que Dulk considère comme le principe colorant pur. Il lui donne le nom de *rhéine*. Les analyses que Brandes a faites de cette substance, ainsi que de la combinaison barytique, ne présentent pas des résultats concordants, et tout le travail demande par conséquent à être repris.

Rumicine. — Ce principe a été découvert par Geiger dans la racine de *Rumex patientia*; on l'extrait par le même procédé que la rhabarbarine. Il possède presque toutes les propriétés de cette dernière, et il serait possible qu'elle fût identique avec elle.

Rhaponticine (jaune de rhubarbe). — Hornemann a trouvé cette matière colorante dans la racine de *Rheum rhaponticum*. Pour l'obtenir on mélange l'extrait de cette racine avec de l'eau tant qu'il se forme un précipité jaune; après l'avoir lavé à l'eau froide et à l'alcool, on le dissout dans l'alcool bouillant; la rhaponticine cristallise alors par l'évaporation spontanée. C'est une

poudre cristalline, jaune et brillante, sans saveur ni odeur ; elle est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froid, elle se dissout avec facilité dans l'alcool bouillant, l'éther et les alcalis. Le protonitrate de mercure, le chlorure de platine et le chlorure d'or précipitent sa solution alcoolique. On prétend qu'elle renferme de l'azote.

Lutéoline (jaune de gaude). — Toutes les parties de la gaude (*Reseda Luteola* L.) renferment un principe colorant qui communique à l'extrait aqueux de cette plante une couleur jaune, qui est verdâtre par l'emploi de beaucoup d'eau. Les acides font pâlir la couleur; les alcalis, ainsi que certains sels neutres, la rendent plus foncée. La décoction donne de beaux précipités jaunes avec l'alun, le protochlorure d'étain et l'acétate de plomb; avec le protosulfate de fer elle produit un précipité gris noirâtre, et avec le sulfate de cuivre un autre de couleur brun verdâtre.

La lutéoline, que Chevreul a le premier isolée, peut être sublimée et s'obtenir ainsi en aiguilles. Elle se dissout dans l'eau avec une couleur jaune pâle, elle se dissout avec la même teinte dans l'alcool et dans l'éther. Elle se combine avec les acides et avec les bases. La combinaison qu'elle forme avec la potasse est d'un jaune doré, verdit peu à peu à l'air, et devient enfin d'un beau rouge.

Cette partie colorante de la gaude est d'un emploi assez fréquent en teinture.

Quercitrin (jaune du quercitron, acide quercitrique). — Ce principe colorant a été extrait par Chevreul de l'écorce du *Quercus nigra* L. (*Quercus tinctoria Mich.*); Bolley, qui l'a examiné, le représente par la formule $C_{16} H_{16} O_9 + aq$.

On l'obtient en épuisant l'écorce pulvérisée par de l'alcool de 0,84 et dans un appareil de déplacement, précipitant le tannin par de la gélatine ou par un peu de chaux, et évaporant le liquide filtré. On le purifie en le dissolvant à plusieurs reprises dans l'alcool, ajoutant de l'eau et évaporant la dissolution.

C'est une poudre cristalline, d'un jaune de chrôme ou de soufre, sans odeur, légèrement amère, soluble dans 400 parties d'eau bouillante, et dans 4 ou 5 parties d'alcool absolu. Elle ne s'altère pas à l'air ; sa solution prend peu à peu une teinte rouge brun.

Le quercitrin donne par la distillation sèche un sublimé jaune qui se concrète par le refroidissement ; en même temps il laisse un résidu de charbon ; quand on le chauffe avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse, il fournit de l'acide formique. Sa dissolution réagit acide et neutralise parfaitement l'eau de baryte ; elle s'altère par l'évaporation.

Le sel de plomb qu'on obtient en précipitant la dissolution alcoolique du quercitrin par une dissolution également alcoolique d'acétate de plomb, présente la composition $C_{16}\ H_{10}\ O_{9} + Pb$ O. (Bolley.)

Morin (principe du bois jaune). — Le bois du *Brousonettia* ou *Morus tinctoria*, connu sous le nom de *bois jaune*, renferme une matière colorante qui a été extraite par Chevreul à l'état de pureté. On l'obtient en épuisant le bois par l'eau, évaporant l'extrait jusqu'à ce qu'il dépose des cristaux par le refroidissement, dissolvant ces cristaux dans l'éther et évaporant de nouveau.

Ce principe forme des aiguilles jaunes, raccourcies et groupées ensemble ; il est amer, et rétablit la couleur jaune du curcuma bruni par l'eau de chaux ; il est peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition ; la dissolution concentrée dépose par le refroidissement des flocons cristallins ; il est plus soluble dans l'alcool, et mieux encore dans l'éther ; ces dissolutions le déposent par l'évaporation à l'état cristallin.

Lorsqu'ou le chauffe en vases clos, il fond et donne à la distillation un liquide jaune qui se prend par le refroidissement en aiguilles jaunes ou rougeâtres, qui colorent en vert le sulfate de fer ; il passe en même temps de l'eau, de l'huile empyreumatique et du gaz, et il ne reste que peu de charbon.

L'acide nitrique bouillant le transforme en acide oxalique ; l'acide sulfurique concentré le dissout avec une couleur orange-verdâtre.

Sa solution aqueuse rougit à l'air ; l'acide nitrique lui communique également une teinte rougeâtre en la troublant ; l'acide sulfurique concentré et les alcalis augmentent l'intensité de la couleur jaune sans occasionner de trouble. Une dissolution d'alun la colore en jaune-verdâtre, le sulfate de fer la précipite en vert.

On retire quelquefois du bois jaune, outre le morin que nous venons de décrire, des cristaux plus clairs, le *morin blanc*, qui diffère quelque peu du précédent par ses propriétés, notamment par sa réaction avec le sulfate de fer, qu'il ne colore pas en vert, mais en rouge grenat.

Jaune de fustet. — Le fustet est le bois du *Rhus Cotinus*, L. ; il renferme un principe jaune, probablement cristallisable. On l'obtient ordinairement à l'état d'un vernis orangé, tirant sur le vert, et doué d'une saveur astringente; il est très soluble dans l'eau. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une couleur orangée, un peu brunâtre. Sa dissolution aqueuse prend par la potasse caustique une belle couleur pourpre qui devient peu à peu rouge-jaunâtre ; l'eau de baryte et l'ammoniaque se comportent à peu près de même ; l'alun et le protochlorure d'étain avivent la couleur jaune de la solution aqueuse; l'acétate de plomb et l'acétate de cuivre y précipitent des flocons rouges; les sels de protoxide de fer la colorent en vert d'olive et occasionnent en même temps un précipité brun.

La solution de ce principe jaune communique à la laine alunée une belle couleur orange, tirant légèrement sur le vert.

Jaune de carthame. — On le prépare en épuisant le carthame (*Carthamus tinctorius*) avec de l'eau. En faisant digérer l'extrait avec de l'alcool, évaporant la dissolution, traitant de nouveau par l'éther et l'alcool, on obtient la matière colorante plus pure. C'est une masse d'un jaune-brunâtre foncé, molle, d'une saveur à la fois mordicante, salée et amère, et très soluble dans l'eau; toutefois, lorsqu'elle a été bien purifiée, elle ne se dissout qu'en partie dans ce liquide. La solution réagit légèrement acide ; la portion insoluble dans l'eau est visqueuse et se dissout assez bien dans l'alcool et l'éther ; cette dissolution ne réagit pas acide. L'eau trouble cette dernière, en précipitant des flocons jaune clair. Les acides décolorent un peu la solution aqueuse, les alcalis la rendent rougeâtre et plus foncée; le perchlorure de fer lui communique également une teinte plus foncée; il n'agit pas de la même manière sur la dissolution alcoolique. Le protochlorure d'étain et l'acétate de plomb précipitent en jaune la solution

aqueuse; le sulfate de cuivre y occasionne un précipité vert d'olive.

La matière colorante préparée comme on vient de le dire n'est pas pure; elle renferme encore des parties grasses et d'autres substances. On ne la connaît pas à l'état de parfaite pureté.

Jaune de datisca. — Les feuilles et les jeunes tiges du *Datisca cannabina* renferment un principe jaune particulier. C'est une masse jaune-brunâtre et transparente, d'une saveur amère, très soluble dans l'eau; la solution jaune devient plus pâle par l'effet des acides; les alcalis la rendent plus foncée; l'alun avive la couleur jaune; l'acétate de plomb ne précipite pas la solution; les sels mercuriels y occasionnent un précipité. L'alcool dissout fort peu le principe jaune. Ce corps communique une teinte jaune fort durable aux laines alunées.

Plusieurs plantes renferment des principes jaunes analogues; telles sont les feuilles de *Narcissus pseudo-narcissus*, *Genista tinctoria*, *Serratula tinctoria*, *Betula alba*, les noix de galles, etc.

Graine d'Avignon. — Cette graine est le fruit vert du *Rhamnus cathartica*, *Rhamnus infectoria*, etc.; elle renferme une matière colorante jaune qui possède une saveur amère et nauséabonde. Ce principe est soluble dans l'eau; les alcalis le brunissent, l'alun occasionne dans sa solution un précipité jaune; le protochlorure d'étain et l'acétate de plomb le précipitent également en jaune. Le perchlorure de fer lui communique une teinte plus foncée sans le précipiter. D'après CHEVREUL, cette matière colorante se volatilise par la chaleur, lorsqu'elle est pure, sans se décomposer. On s'en sert dans la fabrication du *stil de grain*.

Jaune de safran (polychroïte). — L'extrait aqueux du safran (*Crocus sativus*) cède à l'alcool une matière colorante jaune. C'est une masse d'un jaune-rougeâtre foncé, très soluble dans l'eau et l'alcool, presque insoluble dans l'éther et dans les huiles, d'une légère odeur de miel et d'une odeur safranée et amère. La solution aqueuse, répandue sur une plaque de verre, colore l'acide sulfurique d'abord en bleu foncé, puis en brun; l'acide nitrique lui donne d'abord une teinte verte qui s'altère peu à peu.

Suivant HENRY, cette substance renferme encore de l'huile et de l'acide. Lorsqu'on l'en a purifiée au moyen de l'éther ou des

alcalis, elle est rouge écarlate en masse, sans odeur, peu amère, très peu soluble dans l'eau avec une teinte jaune, fort soluble dans l'alcool avec une couleur jaune-rougeâtre, soluble dans l'éther, les huiles grasses et les huiles essentielles. Les alcalis la dissolvent aisément; les acides précipitent la solution. Du reste, elle se comporte comme il a déjà été dit; la lumière l'altère promptement.

Jaune du Lichen parietinus.—On le prépare, suivant Schrader, en épuisant la plante avec de l'alcool bouillant; il cristallise alors par le refroidissement de la solution en lamelles allongées et brillantes que l'on peut pétrir entre les doigts. Ces cristaux fondent aisément par la chaleur et se figent en une masse qui se pulvérise fort mal.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la potasse. D'après Herberger, on peut le sublimer en partie. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une couleur cramoisie, qui devient bientôt d'un rouge de sang. La solution alcaline est aussi cramoisie au commencement, mais elle finit par devenir violette; les acides en séparent la matière colorante à l'état de flocons jaunes. Le protoxide d'étain et l'oxide de plomb forment avec elle des précipités blancs.

Lorsqu'on maintient la matière colorante jaune en ébullition avec de l'eau, elle s'y dissout en partie; la portion dissoute se précipite par le refroidissement à l'état rouge et cristallin; elle est insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les huiles essentielles. L'acide sulfurique, les alcalis caustiques et les alcalis carbonatés la dissolvent avec une couleur rouge; le protoxide d'étain et l'oxide de plomb donnent avec elle des combinaisons rougeâtres.

Le lichen renferme 8 $\frac{1}{2}$ pour cent de matière colorante dont $\frac{1}{7}$ de principe rouge.

Spiréine. —C'est le principe jaune des fleurs de reine des prés (*Spiræa ulmaria*); on peut l'en extraire au moyen de l'éther. On le précipite de la solution éthérée avec de l'eau, on le dissout en suite dans l'alcool, qui sépare, par le refroidissement, de la matière grasse. Par l'évaporation du liquide, on obtient enfin la spiréine. Pour l'avoir parfaitement pure, il faut la dissoudre à plusieurs reprises dans l'alcool.

C'est une poudre jaune et cristalline, insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'éther et l'alcool. Les solutions concentrées sont vert foncé; à l'état étendu, elles sont jaunes et rougissent légèrement le tournesol. Les alcalis caustiques la dissolvent avec une couleur jaune; elle expulse l'acide carbonique lorsqu'on la chauffe avec une solution de carbonate de potasse; les acides l'en précipitent sans altération. Les solutions alcalines brunissent à l'air et se décomposent.

L'eau de baryte, le sulfate d'alumine et l'émétique précipitent en jaune la solution alcoolique de la spiréine, l'acétate de plomb y produit un précipité cramoisi qui noircit par la dessiccation. Les sels de protoxide de fer la précipitent en vert foncé, ceux de peroxide en noir; les sels de zinc mélangés d'un peu d'ammoniaque donnent un précipité jaune soluble dans un excès d'ammoniaque. La combinaison avec l'oxide de cuivre est d'un vert-pré.

Le nitrate d'argent ne précipite la solution alcoolique que par une addition d'ammoniaque, qui ne dissout pas le précipité noir ainsi produit. Le protonitrate de mercure donne un précipité brun-jaunâtre qui devient bientôt brun foncé. Le sublimé corrosif, le chlorure d'or et le chlorure de platine ne précipitent pas la solution.

Loewig et Weidmann ont trouvé dans la spiréine 59,94 carbone, 5,14 hydrogène et 34,92; ils calculent de ces nombres la formule C_{18} H_{16} O_7 qui exige une quantité de carbone bien moindre que celle qui a été trouvée par l'expérience. La combinaison plombique obtenue en précipitant la dissolution alcoolique de la spiréine par une dissolution également alcoolique d'acétate de plomb aurait, suivant eux, la composition C_{18} H_{16} $O_7 +$ Pb O.

La spiréine se décompose à une température élevée. L'acide nitrique concentré la dissout à chaud avec une couleur rouge, et ne l'altère que par une ébullition prolongée, sans former toutefois de l'acide oxalique.

Distillée avec un mélange d'acide sulfurique et de protoxide de manganèse ou de bichromate de potasse, elle fournit de l'acide formique et de l'acide carbonique.

L'acide sulfurique la dissout sans altération, et l'eau la précipite intacte de cette dissolution. L'acide hydrochlorique est sans action sur elle. Le brôme la décompose en dégageant de l'acide hydrobromique, et en produisant une masse rouge particulière, composée de plusieurs combinaisons. (LOEWIG et WEIDMANN.)

Chélidoxanthine. — Principe jaune et amer contenu dans la racine, les feuilles et les fleurs du *Chelidonium majus.* Il forme des aiguilles confuses ; le plus souvent, on l'obtient à l'état d'une masse jaune, friable, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante ; il est insoluble dans l'éther et se dissout assez bien dans l'alcool aqueux. Les solutions sont d'un jaune intense, possèdent une saveur extrêmement amère et ne sont altérées ni par les acides ni par les alcalis. La dissolution aqueuse est précipitée par l'infusion de noix de galles. (PROBST, voir *Ann. der Pharm.* t. XXIX, p. 128.)

Xanthophylle ou *jaune des feuilles.* — On l'extrait des feuilles jaunes qui tombent en automne, en les épuisant avec l'alcool et évaporant la solution jusqu'au huitième. Le résidu dépose alors une substance grasse dont on obtient encore davantage en éloignant complétement l'alcool. C'est là le principe jaune mêlé d'une huile grasse et d'une graisse solide qu'on peut enlever en partie en les saponifiant et en traitant par l'éther à froid ; toutefois, on ne parvient pas à l'en dépouiller d'une manière complète. Le principe jaune des feuilles dérive probablement de la chlorophylle (principe vert). Cependant, on n'a pas encore réussi à reconvertir cette dernière en xanthophylle.

MATIÈRES COLORANTES ROUGES.

Sang-dragon (ou *draconine* à l'état de pureté). — On l'extrait du *Calamus petraeus* et de plusieurs autres variétés de *Calamus*, du *Dracaena Draco,* ainsi que du *Pterocarpus Draco.* Masse brun-rouge, matte, cassante, très friable, d'un rouge vif en poudre, et très fusible. On en rencontre plusieurs sortes dans le commerce.

Le sang-dragon est sans saveur ni odeur ; par l'échauffement, il exhale une légère odeur de benjoin. Il est très soluble dans

l'alcool, l'éther et les huiles, insoluble dans l'eau; sa densité est de 1,196. Les alcalis le disolvent avec une couleur violette; l'acide acétique le dissout également; l'acide sulfurique le charbonne. Suivant HERBERGER, il renfermerait de l'acide benzoïque.

On l'emploie dans la préparation des vernis, des dentifrices, etc.

Rouge de santal ou *santaline*. — Il est extrait du bois de santal rouge (*Pterocarpus santalinus*) au moyen de l'alcool. Matière résinoïde d'un rouge foncé, en masse d'un vert brillant, sans saveur, fusible à 80° R.; elle ressemble au sang-dragon. Elle est insoluble dans l'eau, fort soluble dans les alcalis; les acides minéraux énergiques précipitent la solution; fort soluble également dans l'acide acétique, l'alcool et l'éther; la solution alcoolique prend une couleur pourpre par le protochlorure d'étain; l'acétate de plomb la précipite en violet. La solution éthérée est jaune, et prend une belle teinte pourpre par l'évaporation à l'air; sans le contact de l'air, ce changement de nuance n'a pas lieu. Les huiles essentielles oxigénées dissolvent également ce principe colorant, celles qui sont exemptes d'oxigène n'ont point d'action sur elle. Les huiles grasses se comportent d'une manière semblable. (VOGEL.)

Suivant PELLETIER, la santaline renferme 75,03 carbone, 6,37 hydrogène et 18,6 oxigène.

Rouge de l'orcanette (acide anchusique de PELLETIER). — On l'obtient en épuisant la racine d'orcanette (*Anchusa tinctoria* L.) par de l'éther, ou en la traitant par des carbonates alcalins, après l'avoir épuisée par de l'eau, et précipitant la solution par un acide. Masse rouge-brun, compacte et très fusible, sans saveur ni odeur; se volatilise en partie par un échauffement ménagé en donnant des vapeurs violettes semblables à celle de l'iode, et d'une odeur piquante. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis avec une couleur bleue et fort soluble dans l'alcool. On peut l'employer comme réactif pour les alcalis.

Les combinaisons alcalines, même la combinaison avec la magnésie, sont solubles dans l'alcool et l'éther; les acides rétablissent la couleur rouge dans les combinaisons alcalines.

La solution alcoolique étendue d'eau prend à l'air une teinte

bleue. Le protochlorure d'étain y produit un précipité cramoisi, l'acétate de plomb en donne un bleu, le protosulfate de fer un violet.

Cette matière colorante se dissout également dans l'éther, les huiles grasses et les huiles essentielles.

Suivant PELLETIER, elle renferme, en 100 parties, 71,178 carbone, 6,826 hydrogène et 21,996 oxigène.

(Voir, pour la matière colorante de l'*alkanna oriental*, provenant du *Lawsonia inermis*, Journal de pharm. août 1824, p. 405, et Magaz. f. pharm. t. 8, p. 180.)

Rouge d'hypéricum.— Les fleurs ainsi que les fruits de l'*Hypericum perforatum* renferment une matière colorante rouge qu'on peut extraire par l'alcool. C'est une substance rouge foncé, d'un éclat de résine, diaphane en couches minces, molle, gluante et très fusible; elle possède une odeur de camomille très forte, qui est due probablement à un mélange d'huile essentielle. Sa saveur est âcre et quelque peu aromatique. Elle est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus; fort soluble dans l'alcool, l'éther et les essences; insoluble dans les huiles grasses à la température ordinaire, soluble dans les huiles par l'échauffement; soluble avec une couleur verte dans les alcalis caustiques; les solutions concentrées sont rouges par réflexion. Elle forme avec les alcalis terreux et les oxides des métaux pesants des précipités jaunes; elle se comporte donc à peu près comme un acide. Prise à la dose de 2 à 10 grains, elle excite la faim (BUCHNER); cela me paraît néanmoins douteux.

Cette matière colorante se trouve dans l'*Oleum Hyperici* des pharmaciens.

Rouge de carthame ou *carthamine* (acide carthamique de DOEBEREINER). — Pour l'extraire des fleurs de carthame (*Carthamus tinctorius*), on les épuise avec de l'eau froide acidulée par du vinaigre, tant qu'elle se colore en jaune (voir plus haut, *jaune de carthame*); puis on les épuise avec du carbonate de soude dilué; après avoir placé dans la solution un écheveau de coton, on précipite par du jus de citron, on lave l'écheveau avec de l'eau froide, on redissout dans le carbonate de soude la matière colorante qui s'y est fixée, et on la précipite de nouveau par

du jus de citron. On obtient ainsi la carthamine pure en décantant, filtrant et desséchant la masse précipitée.

Suivant BERZELIUS, il est indispensable de fixer le principe colorant sur une étoffe, et la solution alcaline fournit une très belle carthamine, si on la précipite par de l'acide citrique pur.

C'est une matière pulvérulente ; vue en masse, elle est verte à la surface et d'un éclat métallique ; en couches minces, elle est d'un beau rouge pourpré ; elle rougit le papier de tournesol humide. Elle est insoluble dans l'eau et les acides, fort soluble dans les alcalis ; elle donne avec ces derniers une solution incolore ou jaune qui cristallise en partie, suivant DOEBEREINER. Les acides l'en précipitent avec une couleur rose. La carthamine se comporte donc comme un acide.

Elle teint en très beau rose les étoffes de soie ; cette couleur blanchit promptement à la lumière solaire. Elle est peu soluble dans l'alcool, et moins soluble encore dans l'éther.

On emploie la carthamine pour les teintures en rose ; on s'en sert également dans la peinture et dans la préparation du rouge de toilette (*rouge végétal*).

Chica. — C'est ainsi qu'on appelle le tourteau couleur de cinabre que l'on prépare dans l'Amérique méridionale avec les feuilles du *Bignonia Chica Humb.* On l'emploie dans la teinture des tissus. Les Indiens s'en servent pour teindre la peau. (*Magaz. f. Pharm.*, t. 11, p. 49.)

Rouge de garance. — La matière colorante de la garance (*Rubia tinctorum*) a été l'objet de plusieurs recherches de la part des chimistes ; cette racine renferme plusieurs principes qu'il est fort difficile d'isoler, de sorte que la plupart des notions que nous avons à cet égard ne se rapportent qu'à des mélanges.

KUHLMANN, ROBIQUET et COLIN, GAULTIER DE CLAUBRY et PERSOZ, et, en dernier lieu, RUNGE se sont occupés de la garance.

La meilleure garance se cultive dans l'Asie Mineure ; on l'y appelle *lizari* ou *alizari* ; cependant on la rencontre assez fréquemment aussi dans le midi de l'Europe. On dépouille la racine des petites fibrilles, et on enlève l'épiderme ainsi que la partie médullaire ; la racine réduite en poudre est ensuite livrée au commerce.

La garance fraîche est jaune ; elle acquiert, par la conservation, une couleur rouge qui brunit avec l'âge ; la racine vieille ne renferme plus de principe rouge.

Runge a extrait de la garance cinq matières colorantes, dont trois rouges insolubles dans l'eau, une jaune soluble dans ce liquide, et enfin une brune insoluble. Il distingue les trois principes rouges par les noms de *principe pourpre* (krapp-purpur), *principe rouge* (krapp-roth) et *principe orange* (krapp-orange). Voici comment il les prépare :

a) *Principe pourpre.* — On lessive la racine dans l'eau froide, puis on l'épuise avec une dissolution d'alun concentrée et bouillante. Par le refroidissement de la solution filtrée à chaud, il s'en sépare une substance brun-rouge que l'on sépare du liquide rouge surnageant. On ajoute à celui-ci de l'acide sulfurique. Au bout de quelques jours, on trouve complétement déposé dans le mélange un précipité rouge, qui, pour 5 kilogr. de racines, ne s'élève qu'à 15 grammes environ. On le lave avec de l'eau, puis, après en avoir extrait l'alumine au moyen de l'acide hydrochlorique, on le dissout dans l'alcool, d'où il se dépose à l'état d'une poudre cristalline, rouge-orange. Ce principe se volatilise en partie sans se décomposer et sans que la partie sublimée ait aucune apparence cristalline. Il est peu soluble dans l'eau froide, et s'y dissout mieux à chaud. Sa dissolution alcoolique est troublée par l'eau. Les acides étendus le dissolvent à chaud avec une couleur jaune ; il s'en sépare, par le refroidissement, à l'état de flocons orangés. Les alcalis le dissolvent avec une couleur rouge écarlate. Il a une si grande affinité pour la chaux, qu'il se combine entièrement avec elle, lorsqu'on fait bouillir sa solution avec de la craie.

b) *Principe rouge.* — Il constitue la portion essentielle de la masse qui se dépose par le refroidissement de la décoction alunée. On la dépouille du principe pourpre en l'épuisant à chaud par de l'acide hydrochlorique, dissolvant dans l'alcool, précipitant cette solution par une solution concentrée d'alun tant que celle-ci présente encore une teinte rouge, et faisant cristalliser dans l'éther. On l'obtient ainsi sous la forme d'une poudre jaune-brunâtre et cristalline. Il fond par la chaleur en un liquide

orangé et se sublime en aiguilles brillantes de même couleur, en laissant du charbon ; cependant ces cristaux se volatilisent ensuite sans se décomposer. Il est soluble dans l'eau bouillante et s'en précipite par le refroidissement à l'état floconneux. L'alcool et l'éther le dissolvent avec une couleur jaune-rouge. Les acides le jaunissent. L'ammoniaque le dissout avec une couleur pourpre, la potasse et l'eau de chaux avec une couleur pensée. Le principe rouge constitue en majeure partie ce qu'on appelle le *rouge d'Andrinople*.

c) *Principe orange*.— On lave convenablement la garance avec de l'eau, on la met en digestion dans de l'eau tiède, puis on passe le liquide à travers de la mousseline. Au bout de quelques heures, le principe se dépose en cristaux miroitants que l'on dissout dans l'alcool bouillant qui les dépose par le refroidissement. On les lave ensuite avec de l'alcool froid, jusqu'à ce qu'une portion, prise pour essai, se dissolve dans l'acide sulfurique avec une couleur jaune franc. Le principe orange est une poudre jaune qui fond en un liquide brun et produit des vapeurs jaunes qui se condensent en une masse brun-jaune. L'eau bouillante ne le dissout que fort peu ; il en est de même pour l'alcool, à froid ; l'alcool bouillant et l'éther le dissolvent mieux. L'ammoniaque le dissout avec une couleur brun-rouge, la potasse avec une couleur rose.

Ces trois matières colorantes donnent, ensemble ou séparément, les diverses nuances que l'on peut produire sur les tissus teints à la garance. La *matière colorante rouge* préparée par Persoz et Gaultier de Claubry est un mélange de ces trois principes. L'*alizarine* de Robiquet se compose particulièrement du principe rouge de Runge ; toutefois elle renferme également une certaine quantité des deux autres, car ils sont tous les trois sublimables. Ces matières colorantes sont très solubles dans l'albumine, elles y restent unies quand on la coagule par l'échauffement. La solution de chlorure de calcium précipite l'albumine colorée ; si l'on ajoute à la dissolution du phosphate d'ammoniaque, puis du chlorure de calcium, on voit se précipiter toute la matière colorante en combinaison avec du phosphate de chaux et peu d'albumine.

L'urine dissout aisément la matière colorante de la garance. Le lait se colore par elle en jaune et dépose du caséum coloré en rose.

C'est à la grande solubilité des principes colorants de la garance dans les liqueurs albumineuses, et surtout à leur extrême affinité pour le phosphate de chaux, qu'il faut attribuer ce fait que les os des animaux longtemps nourris de garance se colorent peu à peu en rouge. Lorsque l'animal change de régime, cette coloration disparaît graduellement.

Le *principe jaune* ou *xanthine* de RUNGE s'obtient en épuisant la racine par de l'eau froide, précipitant la dissolution par de l'eau de chaux, et traitant le précipité par de l'acide acétique qui dissout la xanthine et l'acétate de chaux. On évapore à siccité et l'on épuise le résidu par de l'alcool. On précipite ensuite la solution alcoolique par de l'acétate de plomb qui donne un précipité rouge écarlate que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré. De cette manière, on obtient une belle solution jaune de xanthine.

Le *principe brun* est une substance insoluble dans l'eau et l'alcool; on l'extrait de la garance au moyen d'un alcali. L'extrait est précipité par les acides. Cette substance ne convient pas à la teinture. (RUNGE.)

Nous avons déjà fait remarquer que la garance fraîche n'est pas rouge, mais qu'elle est jaune, et que le principe rouge ne se développe que dans certaines circonstances, par une espèce de fermentation, ou plutôt par une combustion, une oxidation, car l'accès de l'air a une influence marquée sur sa production. L'acte chimique qui s'accomplit alors n'est pas encore bien déterminé; cependant il est assez probable que toutes les matières colorantes de la garance, tant les rouges que les jaunes, ne sont que des modifications d'un seul et même principe. Du moins, ce qui parle en faveur de ce fait, c'est que toutes les matières colorantes de la garance, quelqu'ait été leur mode d'extraction, donnent par un échauffement modéré, à l'état sec, des aiguilles allongées jaunes ou d'un rouge-jaunâtre que l'on peut fixer sur les étoffes avec toutes les nuances du rouge, et ces teintures résistent aussi bien à la lumière que celles qui se font directement avec la garance.

(ROBIQUET.) ROBIQUET et COLIN, qui, les premiers, ont observé ce produit cristallisé, lui ont donné le nom d'*alizarine;* voici comment ils prescrivent de le préparer.

On fait macérer de la garance pulvérisée pendant dix minutes dans 3 ou 4 parties d'eau froide, on exprime la masse et on la passe à travers un linge; elle devient bientôt gélatineuse, on la laisse égoutter sur du papier joseph, puis quand elle est à peu près sèche, on la traite par de l'alcool absolu et bouillant jusqu'à ce que le liquide ne se colore plus. On réduit la dissolution alcoolique jusqu'au quart, on ajoute au résidu un peu d'acide sulfurique, puis de l'eau, et il s'en sépare alors des flocons jaunes qu'on lave avec de l'eau, pour les chauffer ensuite, après la dessiccation, dans un appareil sublimatoire. L'alizarine se volatilise ainsi.

ZENNEK fait macérer de la poudre de garance dans de l'eau froide, mélange le résidu, débarrassé des parties solubles, avec de l'eau et de la levure, puis, après que ce mélange a fermenté, il l'exprime, traite le résidu par de l'alcool, évapore l'extrait au quart, ajoute au résidu de l'acide sulfurique étendu, et sublime à une douce chaleur les flocons brun-rouge qui se déposent alors. Un autre procédé, proposé par lui, consiste à épuiser par de l'éther la poudre de garance directement, ou bien après l'avoir préalablement traitée par de l'eau froide et de l'acide sulfurique étendu, puis à chasser l'éther de l'extrait et à sublimer le résidu. (*Poggendorff's Annal*, t. XIII, p. 375.)

L'alizarine ainsi obtenue forme des aiguilles jaune-rouge, très brillantes, transparentes et souvent de plusieurs lignes de long; elle est sans saveur ni odeur (d'après ZENNEK, elle a une saveur aigrelette et amère), et peut se sublimer; elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; la solution est de couleur rose: suivant ROBIQUET et COLIN, elle se dissout aisément dans l'alcool et l'éther; d'après ZENNEK, au contraire, elle s'y dissout mal; la solution alcoolique est rose, celle dans l'éther jaune doré; les solutions réagissent acide, suivant ZENNEK. Elle se dissout également dans les alcalis avec une teinte violacée ou bleue; ces solutions rougissent quand on les étend d'eau; elles sont précipitées par les acides, l'acide

sulfureux y produit un précipité couleur de rouille; les précipités se dissolvent dans un excès d'ammoniaque avec une couleur rouge foncé. Un mélange d'alun et de potasse précipite dans la solution aqueuse une laque rose.

Suivant KOECHLIN l'alizarine de ROBIQUET et COLIN est une résine colorée par un principe rouge et qui donne par la sublimation, à l'état de pureté, des aiguilles d'un blanc jaunâtre qui ne se colorent pas par les alcalis, etc. (*Magaz. Pharm.*, *f.* t. XXI, p. 51.) L'assertion de KOECHLIN est en contradiction avec les expériences postérieures de ZENNEK (*Pogg. Annalen*, t. XIII, p. 375), ainsi qu'avec celles de L. GMELIN (*Handbuch der Chemie*, 3ᵉ édit., t. II, p. 660).

ROBIQUET et COLIN ont observé que si l'on humecte de la garance en poudre avec de l'acide sulfurique concentré, de manière à former une bouillie épaisse, et que l'on abandonne le tout à lui-même, les parties ligneuses et d'autres parties solubles dans l'eau, notamment la matière colorante jaune, se détruisent et se charbonnent tandis que la matière colorante rouge n'éprouve aucune altération. En lavant alors le tout avec de l'eau, on peut en extraire le principe rouge mélangé avec le charbon mis à nu par l'acide sulfurique, et même, ainsi que l'affirment ces chimistes, on parvient, par cette méthode, à extraire plus de matière colorante, qui autrement s'attache avec opiniâtreté à la matière ligneuse et n'en peut être séparée.

ROBIQUET rapporte, à l'appui de la préexistence de l'alizarine dans la garance, que lorsqu'on répand sur une feuille de papier, maintenue sur une plaque chaude, de la garance charbonnée par l'acide sulfurique et réduite en poudre fine, sur une épaisseur de 2 ou de 5 lignes, et que l'on continue à chauffer, on voit surgir du sein de la poudre, et sans que le papier noircisse, des aiguilles soyeuses d'alizarine, ayant une belle couleur rouge. Les cristaux ainsi préparés sont ordinairement souillés d'une matière grasse qui empêche qu'ils ne se dissolvent dans l'eau et dans les mordants, par exemple, dans une solution d'alun. On obvie à cet inconvénient en les humectant préalablement avec de l'alcool.

Il paraît, d'après cela, que l'alizarine est à la matière colorante

rouge de la garance ce que l'indigo sublimé est à l'indigo ordinaire, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de différence entre les deux produits.

DOEBEREINER a fait cette observation que la garance ordinaire, délayée dans l'eau chaude, entre en fermentation, sans que par là le principe rouge s'altère.

Sous le nom de *laque de garance*, on désigne une combinaison de la matière colorante de la garance avec l'alumine, combinaison qui est fort recherchée dans la peinture en raison de la beauté et de la solidité de sa couleur. On obtient une très belle laque, suivant ROBIQUET et COLIN, en faisant macérer 2 parties de garance dans 8 parties d'eau, pendant 10 minutes, exprimant fortement et répétant deux fois la même opération; puis on chauffe le résidu au bain-marie avec une solution de 1 partie d'alun dans 12 parties d'eau, pendant 2 à 3 heures, et l'on décompose le liquide filtré par du carbonate de soude pur qu'on ajoute par petites portions. Le précipité qui se forme le premier est le plus beau; après l'avoir lavé, on le dessèche.

On peut encore se procurer une fort belle laque, en lavant la garance avec de l'eau tant qu'elle se colore en jaune, épuisant ensuite à chaud par une dissolution d'alun et précipitant l'extrait par une dissolution de borax.

Rouge du bois de campêche ou *hématine* (hématoxyline). — Ce principe rouge a été découvert par CHEVREUL dans le bois de campêche (*Hæmatoxylon campechianum.*) On évapore à siccité l'extrait aqueux du bois de campêche, on épuise le résidu avec de l'alcool bouillant de 0,84, on ajoute un peu d'eau à l'extrait filtré, puis on évapore de nouveau. L'hématine cristallise alors et peut être purifiée par des lavages à l'alcool froid.

Elle cristallise en écailles brillantes, d'un rouge jaunâtre (suivant TESCHEMACHER, en prismes rectangulaires dont les arêtes latérales sont tronquées, et qui sont terminées par un sommet trièdre). Elle a une saveur âcre et amère et ne s'altère pas à l'air.

A l'état pur, elle est peu soluble dans l'eau; toutefois, il suffit d'une très petite quantité pour colorer l'eau en rouge; la solution aqueuse cristallise fort mal par l'évaporation. Elle est

plus soluble dans l'eau, lorsqu'elle est accompagnée d'une certaine matière brune. Elle se dissout assez bien dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse devient plus claire par l'addition d'un peu d'acide sulfurique, nitrique ou hydrochlorique. La solution rouge mêlée avec de l'acide sulfurique ou hydrochlorique perd sa couleur au contact du zinc métallique ; elle reprend sa couleur rouge après l'éloignement du zinc. KUHLMANN a observé dans la liqueur décolorée la formation de cristaux blancs. Plusieurs acides avivent la couleur de l'hématine. Les alcalis la colorent d'abord en pourpre, puis en violet ; les alcalis terreux la précipitent en bleu ; l'alun la précipite et la colore en violet. Beaucoup de sels métalliques, tels que le proto-chlorure d'étain, l'acétate de plomb, etc., forment avec elle des précipités bleus; la gélatine animale la précipite en flocons rouges.

Rouge de Fernambouc ou *brésiline.* — On l'extrait du bois de Brésil (*Cæsalpinia crista, brasiliensis*, etc.). A l'état pur, ce principe forme une masse compacte, d'un jaune-rouge foncé, très soluble dans l'eau et l'alcool. La solution aqueuse est d'un jaune rougeâtre, rougit davantage à l'air, pâlit par l'addition d'un peu d'acide sulfurique, hydrochlorique ou nitrique, et rougit par un excès d'acide en déposant des flocons. L'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux la décolorent ; les acides énergiques rétablissent la couleur rouge de la solution. Les alcalis la colorent en violet, réaction qui permet de les découvrir avec une pareille dissolution. Les acides phosphorique, sulfurique, hydrochlorique, nitrique, citrique, etc., colorent le papier de Fernambouc d'abord en rouge, puis en jaune, ou même tout de suite en jaune ; l'acide sulfureux le blanchit.

La brésiline pure cristallise, suivant CHEVREUL, en petites aiguilles orangées, qui, à ce qu'il paraît, se volatilisent en partie par la chaleur, en partie se décomposent et donnent un liquide ammoniacal et acide. L'acide nitrique la transforme en partie en acide nitro-picrique.

Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. La solution aqueuse qui est jaune rouge change de couleur, comme il a déjà été dit ; l'hydrogène sulfuré la décolore, les alcalis la colorent en violet ; les sels de plomb et d'étain agissent d'une manière sem-

blable, en donnant des précipités colorés. L'alun donne avec elle une laque rouge.

Rouge des feuilles en automne, érythrophylle. — Les feuilles de beaucoup d'arbres et d'arbustes rougissent en automne; la matière colorante qu'elles renferment alors est la même que celle qu'on rencontre dans les fruits de ces plantes. On extrait le principe colorant au moyen de l'alcool, et l'on évapore de manière à séparer la résine et la matière grasse, qu'on enlève au moyen du filtre. Le liquide clair se mêle avec l'eau sans se troubler. L'acétate de plomb y produit un précipité couleur vert-pré. On ajoute de l'acétate de plomb tant que le précipité prend une teinte brune grisâtre; il se compose alors en plus grande partie d'une combinaison des acides contenus dans les feuilles avec l'oxide de plomb. On jette le mélange sur un filtre; le précipité qu'un sel de plomb occasionne alors dans le liquide filtré est d'un beau vert-pré et conserve cette couleur. On le décompose par l'hydrogène sulfuré et l'on évapore le liquide dans le vide. La matière colorante est d'un brun rouge, peu soluble dans l'eau, fort soluble dans les liquides alcalins. Les combinaisons alcalines sont vertes et s'oxident à l'air; le précipité vert formé par l'oxide de plomb ne se comporte pas ainsi.

La matière colorante qu'on extrait des baies rouges présente à peu près les mêmes caractères. (Berzélius.)

Rouge des fleurs. — La matière colorante des roses, des coquelicots, des cactus, des giroflées et de beaucoup d'autres fleurs s'extrait aisément au moyen de l'alcool; lorsque les fleurs renferment des matières grasses, résinoïdes ou cireuses, on fait bien de les épuiser préalablement par de l'éther. On obtient ainsi une masse rouge foncé ou une poudre d'un rouge vif, fort soluble dans l'eau et dans l'alcool, aqueux et insoluble dans l'éther et les huiles. Les acides éclaircissent ordinairement la couleur des solutions, les alcalis les font tourner en bleu, un excès d'alcali en vert et même en jaune. L'acétate de plomb basique les précipite en vert ou en jaune; l'acétate neutre se comporte à peu près de même quelquefois il donne un précipité bleu ou violet. La lumière blanchit plus ou moins rapidement le principe rouge des fleurs, le chlore agit de même.

MATIÈRES COLORANTES BLEUES.

Les fleurs, les feuilles et les fruits de plusieurs plantes contiennent un principe bleu particulier, que l'on extrait à peu près comme les matières colorantes dont on vient de parler.

On rencontre un tel principe bleu dans les fleurs de *Viola odorata, Iris germanica, Aquilegia vulgaris, Malva sylvestris*; dans les fruits de *Vaccinium, Myrtillus, Sambucus nigra, Vitis vinifera*, dans les feuilles de *Brassica oleracea, rubra*, dans l'épiderme de la racine de *Raphanus sativus*.

Les matières colorantes de ces végétaux sont fort solubles dans l'eau et l'alcool; la lumière les altère promptement. Les acides les rougissent; les alcalis les rendent d'abord vertes, puis jaunes. Elles peuvent donc très bien servir pour reconnaître ces derniers.

La couleur bleue du tournesol en drapeau ne se produit qu'au contact de l'air et de l'ammoniaque. On la prépare en imprégnant des chiffons du suc du *Croton tinctorium*, et les exposant, après les avoir séchés, aux vapeurs d'un mélange de chaux et d'urine putréfiée. Elle rougit par les acides. Le tournesol en drapeau est employé pour teindre en bleu le papier à sucre.

Diverses autres plantes, telles que la mercuriale (*Mercurialis annua*), la mercuriale bisannuelle (*Merc. perennis*), etc., paraissent contenir une matière colorante semblable qui bleuit à l'air.

Le bleu violet des baies de nerprun (*Rhamnus catharticus*), lorsqu'elles sont trop mûres, se distingue des principes bleus dont on vient de parler, en ce qu'il verdit par les alcalis et par l'alun. Il se distingue également par sa saveur amère et nauséabonde, ainsi que par sa propriété purgative. C'est avec le suc de ces baies que les pharmaciens préparent le *sirop de nerprun;* on s'en sert également pour fabriquer le *vert de vessie*. On obtient ce dernier produit, en évaporant à consistance de sirop le suc récemment exprimé et ajoutant pour chaque kilogramme de suc brut 12 décigrammes d'alun ou de potasse, puis on évapore doucement à siccité; cette couleur s'emploie en peinture.

MATIÈRES COLORANTES VERTES.

Le principe colorant vert est le plus répandu dans le règne végétal. Toutes les feuilles et les jeunes tiges, ainsi que les fruits non mûrs des phanérogames, sont ordinairement vertes ; il n'y a que les parties des classes inférieures de l'échelle végétale, comme les algues, les lichens et les fucus, qui manquent de la couleur verte.

Le principe vert des plantes est ce qu'on appelle la *chlorophylle*. Il a été examiné par plusieurs chimistes qui toutefois ne s'accordent pas dans leurs résultats, ce qui permet de supposer qu'ils ont opéré sur des mélanges. Les recherches les plus exactes sur ce corps ont été faites par Berzélius. Il l'avait extrait des feuilles du cormier (*Sorbus* ou *Crataegus Aria*), en les épuisant encore fraîches, par de l'éther. On chasse l'éther de l'extrait, puis on traite le résidu par l'alcool anhydre ; on évapore la solution alcoolique et l'on y verse de l'acide hydrochlorique ; de cette manière, elle prend une belle couleur émeraude et laisse une substance insoluble et de couleur foncée. L'eau précipite la chlorophylle de la solution acide ; on la lave avec de l'eau bouillante qui en extrait une substance jaune. La chlorophylle ainsi préparée est peu soluble dans l'alcool et l'éther. On la dissout dans la potasse caustique qui laisse une petite quantité d'une matière noire, puis on la précipite avec de l'acide acétique. La masse desséchée est d'un vert foncé ; en poudre elle est d'un vert-pré. A 200° elle ne donne qu'une trace d'humidité sans se fondre.

La chlorophylle est complétement insoluble dans l'eau ; l'alcool est le meilleur solvant pour elle ; toutefois il ne la dissout qu'en petite quantité. Lorsqu'elle est humide, il la dissout bien; mais quand une fois elle a été desséchée, la dissolution ne se fait que lentement. L'éther se comporte avec elle comme l'alcool.

L'acide sulfurique la dissout avec une couleur vert émeraude, et l'eau l'en précipite en grande partie, en même temps que le liquide prend une teinte d'aigue marine. Il en est de même pour l'acide hydrochlorique ; en évaporant doucement, on peut chasser tout l'acide et obtenir de la chlorophylle non altérée.

Le chlore la blanchit promptement. L'acide nitrique lui communique une couleur rouge de feu, sans occasionner de dégagement de gaz; l'eau ne la précipite plus de la solution.

Les alcalis la dissolvent avec une couleur verte. Lorsqu'on évapore la dissolution, il s'en sépare une combinaison de chlorophylle et de potasse qui se dissout aisément dans l'eau avec une belle couleur verte. L'eau de chaux et de baryte donnent avec la chlorophylle des précipités vert clair, d'où l'alcool et l'éther n'extraient rien. La chlorophylle se combine également avec l'oxide de plomb. La combinaison de ce principe avec la potasse est précipitée en vert par une solution d'alcool.

Les feuilles desséchées ont donné à BERZELIUS une petite portion de chlorophylle modifiée, assez semblable du reste à la précédente; elle ne s'en distinguait que par sa couleur vert-jaunâtre et en ce que l'eau ne précipitait pas sa dissolution hydrochlorique.

La substance insoluble que l'on obtient dans la préparation de la chlorophylle est une troisième modification de ce principe. Elle est moins soluble dans l'alcool et l'éther, et ne donne pas de sublimé rouge par la distillation sèche, comme les deux autres modifications.

La chlorophylle n'est pas décolorée par l'hydrogène sulfuré. Lorsqu'on introduit du zinc dans sa solution hydrochlorique, elle jaunit; à l'air elle reprend en partie sa couleur verte.

ESCULINE.

Synonymes : *polychrome, enallochrome.*

Cette substance se rencontre, suivant les observations de plusieurs chimistes, dans beaucoup de plantes. Elle a été d'abord trouvée par LOESEKE dans la décoction du bois néphritique (*Guilandina Moringa* L.) FRISCHMANN l'a observée dans l'écorce du marronnier d'Inde et dans celle de l'aulne; NOLDE l'a découverte dans le bois de quassia. Plus tard REMMLER, RAAB, MARTIUS, MINOR, DAHLSTROEM et KALKBRENNER se sont occupés de l'examen de cette substance. C'est TROMMSDORFF qui l'a plus particulièrement étudiée.

Suivant MINOR, on épuise avec de l'eau l'écorce des marrons d'Inde, et l'on précipite par de l'acétate de plomb; on fait passer ensuite de l'hydrogène sulfuré dans le liquide filtré, afin d'enlever l'excès de plomb, et l'on évapore à consistance de sirop. L'esculine cristallise au bout de quelques jours; on la lave avec de l'eau.

TROMMSDORFF prescrit d'épuiser l'écorce par 8 parties d'alcool, d'évaporer jusqu'à 1 $^1/_2$ pour cent, et d'abandonner le résidu à l'évaporation spontanée. L'esculine s'y dépose alors au bout de quelques semaines; on la lave à l'eau froide, et on la dissout dans un mélange d'alcool et d'éther, opération qu'il faut répéter plusieurs fois.

L'esculine pure est incolore, cristalline, d'une saveur amère, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante. Cette dissolution se prend en masse par le refroidissement; elle est diaphane par transmission, et bleue par réflexion; cet effet s'observe encore dans une solution de 1 partie d'esculine pour 1 $^1/_2$ million de parties d'eau.

1 partie d'esculine se dissout dans 24 parties d'alcool bouillant, et s'en précipite par le refroidissement à l'état pulvérulent. L'éther anhydre ne la dissout que fort peu. Les acides détruisent l'effet chatoyant de la solution aqueuse; les alcalis au contraire la colorent en jaune et en augmentent beaucoup le miroitement. Le chlore rougit la solution et détruit l'esculine.

Elle fond par la chaleur en une masse brune et boursoufflée. Elle rougit le tournesol, ne donne pas de précipités avec les oxides métalliques, et ne produit pas de combinaisons cristallisables avec les alcalis.

Suivant TROMMSDORFF le jeune, l'esculine renferme 52,452 carbone, 4,876 hydrogène, 42,672 oxigène, nombres qui correspondent à la formule $C_8 H_9 O_5$.

PRINCIPES

EXTRACTIFS ET AMERS.

Les diverses parties des plantes renferment une classe nombreuse de combinaisons dont on ne connaît les propriétés que d'une manière générale, et que l'on n'a pas encore étudiées sous le rapport de leurs réactions chimiques. Beaucoup d'entre elles se retrouvent dans les décoctions aqueuses ou alcooliques des parties végétales, et s'appellent en général *principes extractifs*, ou bien aussi *principes amers*, lorsqu'elles ont de l'amertume. Dans l'état actuel de la science, il n'est guère possible de classer ces corps d'une manière méthodique, car leurs propriétés sont fort dissemblables. Plusieurs de ces matières sont solubles dans l'eau, d'autres ne se dissolvent que dans l'alcool ou l'éther, quelques unes ne sont ni acides ni basiques, d'autres enfin, comme les sucres, se combinent avec les alcalis et les oxides métalliques, sans qu'on puisse les ranger parmi les acides. Un grand nombre de ces principes ressemblent aux résines cristallisables ou bien aux acides gras cristallins; c'est à eux, en grande partie, que les plantes qui les renferment doivent leur vertu médicamenteuse.

L'examen de ces matières se rattache aux questions les plus importantes de la chimie organique; les progrès de la science nous éclaireront un jour sur leur véritable nature. Leur étude conduira certainement à des résultats aussi intéressants que ceux que nous ont donnés les recherches sur la salicine et la phlorizine.

La décoction aqueuse ou alcoolique des parties végétales devient ordinairement plus foncée lorsqu'on l'évapore au contact de l'air, et cela, par suite d'une absorption d'oxigène; réduite à

consistance de sirop, elle est ordinairement brune ou noire; elle est alors ce qu'on appelle ordinairement un *extrait*. On distingue des *extraits aqueux* et des *extraits alcooliques*. Ces derniers renferment presque toujours les principes médicamenteux des plantes.

Lorsqu'on redissout un extrait dans l'eau ou l'alcool, il laisse ordinairement les matières brunes ou noires formées par l'action de l'air sur quelque principe soluble. On désigne toutes ces matières, dont aucune n'a encore été examinée, sous le nom générique de *matières extractives oxidées*. Beaucoup d'entre elles, lorsqu'elles se sont formées dans des extraits aqueux, se composent d'albumine colorée et de gluten; d'autres sont exemptes d'azote et prennent naissance dans des extraits renfermant du tannin ou de l'acide gallique. Les extraits contiennent les principes les plus variés : on trouve dans les extraits aqueux de la gomme, du mucilage, souvent du sucre et beaucoup de sels; les extraits alcooliques contiennent particulièrement du sùcre, des matières grasses et des substances résineuses.

Sous le nom de *principe amer*, on désignait autrefois toute matière hypothétique qu'on supposait exister dans toutes les substances organiques amères. Mais on a bientôt reconnu que cette amertume pouvait provenir de corps bien variés; ainsi l'on a trouvé une saveur amère à beaucoup d'acides, d'huiles empyreumatiques ou essentielles, de résines, de matières colorantes, et surtout aux alcalis organiques. On a borné plus tard cette expression aux matières extractives.

Nous allons décrire maintenant les principes neutres non azotés, tant ceux que l'on connaît à l'état de pureté que ceux qui n'ont pas encore été examinés.

Gentianin. — La gentiane rouge (*Gentiana lutea*) renferme un principe cristallin qui y a été découvert en 1822 par Henry et Caventou, et qui se rencontre probablement dans toutes les variétés de gentiane amère. On l'obtient en épuisant par l'éther la racine pulvérisée; on évapore la plus grande portion du liquide, et l'on abandonne le reste à l'évaporation spontanée. On fait macérer le résidu dans de l'alcool de 0,83, tant que ce liquide se colore. Le gentianin s'y dépose alors par l'évaporation;

on le redissout dans l'alcool faible, et l'on évapore à siccité le liquide filtré. On fait bouillir le résidu avec de l'eau et de la magnésie calcinée, on évapore à sec, et enfin on épuise le nouveau résidu par l'éther. Celui-ci extrait le gentianin à l'état de pureté.

Il forme des aiguilles jaune doré, d'une saveur très amère et sans odeur; il se sublime, se dissout peu dans l'eau froide, s'y dissout mieux à chaud, et est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

Il est sans action sur les couleurs végétales; les liqueurs alcalines le dissolvent plus aisément que l'eau, avec une teinte jaune foncé.

Le gentianin précipite les sels de fer et de cuivre, chasse l'acide carbonique de ses combinaisons alcalines, et forme avec les alcalis des combinaisons cristallisables d'un jaune doré. (H. Trommsdorff.)

L'acétate de plomb basique précipite sa solution aqueuse; ni l'acétate de plomb, ni le chlorure de mercure ne la précipitent.

Menyanthine. — En précipitant par de l'acétate de plomb basique l'extrait alcoolique du *Menyanthes trifoliata*, décomposant le précipité par de l'hydrogène sulfuré, évaporant la solution, etc., Brandes a obtenu une masse amère, presque blanche, diaphane et facile à pulvériser. Suivant Trommsdorff, la menyanthine constitue une matière extractive brun-jaunâtre, amère et non pulvérisable.

Centaurine. — On ne connaît sous ce nom qu'une matière extractive brun foncé, qu'on retire de l'*Erythrea Centaurium*.

Absinthine. — On l'obtient en traitant par de l'alcool l'extrait alcoolique des fleurs desséchées d'absinthe (*Artemisia Absinthium*), évaporant le liquide, et délayant le résidu dans l'eau; une partie du principe amer se sépare alors, tandis qu'une autre reste en dissolution avec du sucre et d'autres substances. Pour avoir la portion qui s'est dissoute, on évapore, dissout dans l'alcool, précipite par de l'éther le sucre, etc., et précipite de nouveau la dissolution alcoolique par de l'eau. On obtient l'absinthine à l'état de pureté en précipitant sa dissolution alcoolique par de l'acétate de plomb, mélangeant avec de l'eau, évaporant l'alcool

au bain-marie, décomposant le liquide filtré par de l'hydrogène sulfuré et évaporant le liquide à chaud.

L'absinthine constitue une masse incolore, en partie cristalline, très amère, fort soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis. Sa solution dans les alcalis est précipitée par les carbonates; sa solution dans l'acide acétique est précipitée par l'eau. Elle se colore en jaune foncé par l'acide sulfurique; cette teinte passe peu à peu au pourpre. On peut, par double décomposition, la combiner avec les oxides métalliques. (MEIN.)

Tanacétine.—La tanaisie (*Tanacetum vulgare*) fournit un principe amer analogue au précédent. C'est une masse compacte, jaune, inodore, très amère, soluble dans l'eau et l'alcool. Sa solution est précipitée par les sels de peroxide de fer en brun, par l'acétate de plomb en jaune clair, et par les protosels de mercure en blanc. (FROMMHERZ.)

Le principe amer du chardon-bénit (*Centaurea benedicta*) se comporte d'une manière semblable; il est précipité par l'acétate de plomb basique. (MORIN.)

Santonine. — Ce principe a été découvert en même temps par KAHLER et ALMS, et étudié par TROMMSDORFF le jeune. Il se rencontre dans les sommités fleuries de plusieurs variétés *Artemisia*, et dans le semen-contrà qui n'est autre chose que la fleur non épanouie de ces plantes.

On obtient la santonine en épuisant à chaud, par 20 parties d'alcool de 0,90, un mélange de 4 parties de semen-contrà et de 1/2 de chaux hydratée et sèche; on enlève, par la distillation, l'alcool jusqu'à 12 parties, et l'on filtre; la dissolution renferme de la santonine, ainsi qu'une matière brune combinée avec de la chaux. On sursature par de l'acide acétique et l'on fait bouillir. Par le refroidissement, la santonine se sépare avec un peu de résine; on en obtient encore davantage en évaporant la solution. On lave le produit avec un peu d'alcool qui s'empare de la résine, puis on le dissout dans 8 à 10 parties d'alcool de 80 centièmes, on chauffe avec du charbon animal et l'on filtre encore chaud. La santonine cristallise par le refroidissement en prismes hexagones et aplatis ou en houppes entrelacées, de couleur blanche, qu'il faut mettre à l'abri de la lumière.

Elle est inodore et insipide, sa dissolution alcoolique est franchement amère ; sa densité est de 1,247 ; elle fond à 168° en un liquide incolore qui se concrète, par le refroidissement, en une masse cristalline. Elle se sublime sans décomposition, se dissout dans 5,000 parties d'eau froide, dans 250 parties d'eau bouillante, dans 43 parties d'alcool froid et dans 2,7 parties d'alcool absolu et bouillant ; de même, elle est soluble dans 75 parties d'éther à froid, et dans 42 parties d'éther bouillant.

L'acide sulfurique concentré la dissout à froid sans la décomposer, et l'eau la précipite de cette solution ; celle-ci rougit à la longue et dépose une matière résinoïde d'un rouge-brun ; la santonine éprouve la même transformation lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique dilué.

Elle se dissout aussi dans l'acide nitrique fumant, d'où l'eau la sépare également ; l'acide étendu, bouilli avec la santonine, la convertit peu à peu en acide oxalique.

Le chlore n'y agit pas à froid ; quand la santonine est en fusion, cet agent donne une substance solide et brune, fort soluble dans l'alcool et les alcalis. L'iode détermine la même décomposition.

La potasse caustique en dissolution ne l'altère point à froid ; toutefois la santonine s'y dissout par une ébullition prolongée. A une certaine époque, le mélange se trouble, par suite de gouttelettes oléagineuses qui s'en séparent et se concrètent en une masse blanche, non cristalline, très soluble dans l'eau et l'alcool ; si l'on sature la dissolution aqueuse par un acide, il s'en précipite de la santonine non altérée.

En évaporant à siccité la santonine avec une solution de carbonate de potasse et extrayant le produit avec de l'alcool, on obtient une combinaison neutre de santonine et de potasse, qui est fort soluble dans l'eau et l'alcool, et qui rougit par l'échauffement ; ce sel réagit légèrement alcalin, possède une saveur amère et salée à la fois, et bleuit le tournesol rouge. Si l'on fait bouillir la dissolution aqueuse, la combinaison se décompose et la santonine s'en sépare à l'état cristallin.

La combinaison de la santonine avec la soude est cristalline et se compose d'aiguilles groupées par rayons et douées d'un éclat soyeux.

Avec l'ammoniaque la santonine ne paraît pas donner de combinaison bien définie.

On obtient la combinaison calcaire en faisant un mélange de santonine et de chaux avec de l'alcool aqueux jusqu'à disparition de la teinte qui se produit d'abord, évaporant à siccité, dissolvant le résidu dans l'eau, précipitant l'excès de chaux par un courant d'acide carbonique et évaporant à cristallisation la liqueur limpide. La combinaison de chaux et de santonine se sépare alors à l'état d'aiguilles soyeuses.

Le composé barytique s'obtient à peu près de la même manière.

Une solution concentrée de santonate de potasse est précipitée par le sulfate de zinc en flocons blancs, solubles dans l'eau; par l'acétate de plomb, en flocons blancs presque insolubles dans ce liquide, solubles dans l'alcool et cristallisant en aiguilles blanches. Les sels de protoxide de fer en sont aussi précipités en blanc, ceux de peroxide en chamois. Les sels de bioxide de mercure ne sont pas précipités par le santonate de potasse; ceux de protoxide, ainsi que les sels d'argent, donnent avec lui des précipités blancs. Tous ces produits se décomposent par une ébullition prolongée dans l'eau; lorsque la base est insoluble, elle se sépare, et la santonine cristallise alors par le refroidissement à l'état de pureté.

La santonine jaunit, comme nous l'avons déjà dit, par l'effet de la lumière, tant à l'état cristallisé qu'à l'état de dissolution; les cristaux éclatent avec violence. En les dissolvant ensuite dans les alcalis, et précipitant par un acide, on les obtient de nouveau à l'état de pureté.

Elle renferme 73,63 carbone, 7,21 hydrogène et 19,16 oxigène, nombres qui correspondent à la composition $C_5 H_6 O$; mais sa capacité de saturation est si faible qu'il faut exprimer son équivalent par 12 fois cette formule. (Ettling.)

Salicine. — Les propriétés de ce principe ont déjà été décrites dans le premier volume de cet ouvrage, p. 301.

Nous n'y ajouterons que le fait suivant. Lorsqu'on fait fondre de la potasse caustique et qu'on y ajoute de la salicine par petites portions, ce principe s'y dissout complétement avec dégagement

d'hydrogène, et sans noircir. La masse dissoute dans l'eau et précipitée par un acide donne de l'acide salicylique parfaitement blanc. (GERHARDT.)

Populine.—Elle a été découverte par BRACONNOT dans l'écorce et les feuilles du tremble (*Populus tremula*); elle se trouve dans l'eau-mère provenant de l'extraction de la salicine de l'écorce et des feuilles de cet arbre. On y ajoute du carbonate de potasse, qui précipite alors une poudre blanche, que l'on dissout dans l'eau bouillante. La populine cristallise par le refroidissement; elle forme des aiguilles blanches, déliées, d'une saveur âcre et douce, rappelant celle de la réglisse; elle se dissout dans 70 parties d'eau bouillante et dans 1000 parties d'eau froide; elle est fort soluble dans l'alcool. Sa solution dans les acides est précipitée par l'eau; l'acide sulfurique la colore en rouge. (BRACONNOT.) Les cristaux renferment 5,43 parties d'eau de cristallisation. (DE KONINCK.)

Quercie. — L'écorce du *Quercus robur* renferme, suivant GERBER, une matière cristalline, semblable à la salicine, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, et amère. Sa solution est précipitée par les sels de plomb, d'argent, d'étain et de protoxide de mercure.

Liriodendrine.— Elle a été extraite par EMMET de l'écorce de la souche du *Liriodendron tulipifera*. Pour la préparer, on épuise cette écorce par de l'eau et l'on évapore au cinquième, de manière que la liriodendrine se sépare à l'état impur; le reste se sépare quand on réduit davantage le liquide et qu'on y ajoute de l'ammoniaque. On la purifie d'un peu de résine et de matière colorante en la lavant avec une faible lessive de potasse, dissolvant dans l'alcool et ajoutant à la solution assez d'eau pour rendre le liquide blanc et laiteux; la liriodendrine cristallise alors par le refroidissement. Elle forme des paillettes incolores, transparentes et semblables à l'acide borique, ou bien des aiguilles groupées en étoiles, d'une saveur amère et aromatique. Elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, fond à 83°C, se sublime en partie sans altération, et donne par la distillation sèche des produits exempts d'ammoniaque. Ni les alcalis aqueux, ni les acides étendus ne la dissolvent. L'acide nitrique

concentré ne l'attaque pas. L'acide hydrochlorique et l'acide sulfurique concentré la décomposent; ce dernier la transforme en une résine brune et insipide. L'iode la colore en jaune.

Picrolichénine. — Ce principe a été découvert en 1831 par ALMS dans le *Variolaria amara Ach.* Pour l'obtenir, on épuise le lichen en poudre par de l'alcool, et l'on évapore doucement la solution jusqu'à consistance de sirop; la picrolichénine cristallise alors au bout de quelque temps; on la purifie en la lavant avec une lessive étendue de carbonate de potasse et faisant cristalliser dans l'alcool.

Elle forme des pyramides doubles, tronquées, à base rhombe et à 4 faces, incolores, inaltérables à l'air, inodores, d'une saveur très amère et d'une densité de 1,176. Elle fond au feu au dessous de 100° et se concrète par le refroidissement; elle est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante; le liquide bouillant n'en dépose rien par le refroidissement. Elle est fort soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles essentielles, le sulfure de carbône et, à chaud, dans les huiles grasses.

Sa dissolution alcoolique réagit acide et est précipitée par l'eau à l'état de flocons blancs; sa dissolution dans l'acide acétique ou sulfurique concentré se comporte de la même manière.

Elle n'est pas décomposée par les acides nitrique, hydrochlorique et phosphorique. Une lessive de carbonate de potasse n'en dissout que fort peu; le chlore aqueux la colore en jaune sans la dissoudre.

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque sur la picrolichénine dans un vase qu'on puisse fermer, elle devient résinoïde et visqueuse, et finit par se dissoudre en un liquide d'abord incolore, puis rougeâtre et enfin d'un jaune de safran; ce liquide dépose au bout de quelque temps des aiguilles plates groupées en aigrettes, jaunes, brillantes, et qui s'effleurissent à l'air sec. La liqueur conserve en même temps sa couleur jaune. Les cristaux sont insipides, se dissolvent aisément dans l'alcool et dans les alcalis caustiques; leur solution n'est point amère. Par l'échauffement ils dégagent de l'ammoniaque, fondent à 40° en une masse résinoïde, gluante, d'un rouge cerise intense, et qui se comporte avec les solvants comme les cristaux.

Ce corps rouge se produit également par l'évaporation à l'air de la solution ammoniacale de la picrolichénine; ce fait dénote une certaine relation entre ce corps et l'orcine ou l'érythrine.

La potasse caustique dissout la picrolichénine avec une couleur rouge de vin qui brunit peu à peu. Les acides précipitent de la solution une matière brun-rouge et amère.

La picrolichénine fournit, à une température élevée, des produits exempts d'ammoniaque, en se charbonnant; chauffée à l'air, elle brûle avec une flamme claire et fuligineuse, violette sur les bords. Sa composition n'est point connue.

Suivant ALMS, la picrolichénine possède des propriétés fébrifuges.

Cétrarine ou ***amer du lichen d'Islande.*** — Elle a été extraite par BERZÉLIUS du *Cetraria islandica Ach.* (*Lichen islandicus*) et du *Sticta pulmonacea Weppen*, et examinée plus tard par RIGATELLI et par HERBERGER.

On épuise le lichen par de l'alcool bouillant; par la concentration, la cétrarine se dépose sous forme de grains; les eaux-mères en donnent une nouvelle portion. On la lave avec un peu d'eau froide, avec de l'éther ou de l'alcool de 0,83; elle s'obtient parfaitement pure par une nouvelle cristallisation dans l'alcool. (HERBERGER.)

Une autre méthode consiste à épuiser le lichen par 6 parties d'alcool bouillant de 0,90, à traiter le résidu exprimé par 2 parties d'eau froide et à mélanger les liqueurs avec de l'acide sulfurique étendu; la cétrarine se dépose alors. On la purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool et en ajoutant à la solution de l'acide sulfurique et de l'eau bouillante.

Une livre de lichen donne $2\frac{1}{2}$ drachmes de cétrarine. (RIGATELLI.)

Une lessive de potasse, avec laquelle on traite le lichen d'Islande pour le priver de son amertume, renferme de la cétrarine qu'on peut obtenir en la précipitant par de l'acide sulfurique.

La cétrarine forme une poudre fine, blanche, composée de grains non cristallins, et qui déteint; elle est sans odeur, d'une saveur désagréable, amère et persistante; elle est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool anhydre et dans l'éther.

100 parties d'alcool bouillant dissolvent 1,7 parties de cétrarine; l'éther en dissout à peu près son poids. La cétrarine se dissout aussi un peu dans l'essence de térébenthine; elle est insoluble dans les huiles grasses.

Ses solutions n'altèrent pas les couleurs végétales, et ne moussent pas par l'agitation; sa solution aqueuse brunit par l'ébullition. Les acides, et notamment les acides minéraux, précipitent la cétrarine de sa solution dans l'alcool ou dans l'eau, à l'état d'une gelée.

La cétrarine ne fond pas; elle se décompose complétement à 200°, en laissant du charbon et en donnant des produits ammoniacaux.

L'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur brune; l'eau occasionne dans sa solution un précipité brun, insoluble dans les acides et soluble dans les alcalis.

L'acide nitrique décompose la cétrarine en produisant de l'acide oxalique et une résine jaune.

L'acide hydrochlorique concentré la colore en bleu foncé déjà à froid; l'acide étendu produit le même effet par l'ébullition. Il s'y dissout alors une petite quantité de cétrarine qui se précipite, pendant l'ébullition, à l'état d'une poudre bleu foncé qui s'éclaircit par la dessiccation, et qui brunit par un échauffement prolongé. L'acide sulfurique concentré dissout ce corps bleu avec une couleur rouge de sang; l'eau précipite la solution en bleu, puis en brun. L'acide nitrique incolore se comporte d'une manière semblable; lorsque l'action se prolonge, il se produit de l'acide oxalique et une matière résineuse. La dissolution du corps bleu dans le sel d'étain est précipitée par les alcalis à l'état d'une laque bleue.

La cétrarine fond dans le gaz hydrochlorique; par l'échauffement, elle se boursouffle et noircit, en même temps qu'il se produit un liquide huileux et orangé, ainsi qu'un sublimé rouge.

Les dissolutions de la cétrarine dans les alcalis caustiques ou carbonatés se colorent, quand elles sont concentrées, d'abord en jaune, puis en brun; les acides en précipitent des flocons bleus. Lorsqu'on sursature légèrement par de l'acide acétique une solution de cétrarine dans une lessive faible de potasse, il se préci-



pite des flocons gélatineux, qui renferment de la potasse, brunissent par la dessiccation et ne se dissolvent que fort peu dans l'alcool et l'eau.

Les sels métalliques précipitent de la solution alcoolique de la cétrarine des combinaisons de ce corps avec les oxides métalliques, diversement colorées. La combinaison de l'oxide d'argent renferme 10,35—10,47 pour cent d'oxide d'argent. (HERBERGER.)

La cétrarine est employée, à ce qu'on dit, en Italie, pour combattre la fièvre.

Ilicine. — On l'obtient en précipitant la décoction des feuilles de houx (*Ilex aquifolium*) par de l'acétate de plomb basique, évaporant le liquide filtré et traitant le résidu par de l'alcool absolu et bouillant; il se produit alors, par l'évaporation spontanée, des cristaux jaune-brunâtre, transparents et amers, insolubles dans l'éther, et qui se dissolvent aisément dans l'eau. Leur solution n'est pas précipitée par les oxides métalliques. (DELECHAMPS). On la recommande comme un remède puissant contre les fièvres intermittentes et l'hydropisie.

Lilacine, Syringine. — Principe amer de *Syringa vulgaris*. D'après MEILLER, on l'obtient en évaporant à moitié la décoction des feuilles ou plutôt des capsules vertes du lilas, ajoutant du sous-acétate de plomb, concentrant la liqueur jusqu'à consistance de sirop clair, et y mêlant un excès de magnésie calcinée. Le résidu sec et pulvérisé est mis en digestion avec de l'eau à 30-40° C., et traité ensuite par l'alcool de 40° et bouillant; le liquide décoloré au charbon, filtré et évaporé à moitié, laisse cristalliser la lilacine par le refroidissement. La lilacine cristallise en petites aiguilles légères, semblable à la méconine, ou en longs prismes quadrilatères à sommets dièdres. Elle est d'une saveur amère franche et ne se dissout ni dans l'eau, ni dans les acides. D'après BERNAYS, ce principe, qu'il a nommé *syringine*, n'est pas dissous par l'éther, mais il est soluble dans 8-10 parties d'eau et d'alcool. BRACONNOT, PETROZ et ROBINET se sont occupés les premiers de l'analyse des fruits du lilas, et y ont signalé une matière sucrée et une matière amère.

Amer de scordium. — Le *Teucrium Scordium* fournit, par un traitement semblable à celui qu'on suit pour l'extraction de la ményanthine, une substance jaune, transparente, blanche en poudre, d'une saveur fort amère et aromatique. Elle est très fusible, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, insoluble dans les acides étendus, soluble dans l'acide nitrique concentré et dans les alcalis. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge-brun. (WINKLER.)

Daphnine. — Elle a été découverte par VAUQUELIN, et examinée par C.-G. GMELIN et BAER. On la rencontre, en société d'une résine âcre, dans l'écorce de plusieurs variétés de garou (*Daphne Mezereum*, *D. alpina*, etc.); on l'en extrait en épuisant l'écorce par l'alcool, évaporant la teinture, traitant l'extrait par l'eau, précipitant par de l'acétate de plomb basique, etc., absolument d'après le même procédé que pour l'extraction de la ményanthine.

Elle forme des cristaux incolores, groupés en aigrettes, d'une saveur quelque peu âcre et amère, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; les alcalis les colorent en jaune; les oxides métalliques ne précipitent pas leur solution aqueuse; l'acide nitrique les convertit en acide oxalique.

Hespéridine. — Ce principe a été trouvé en 1828 par LEBRETON dans les orangettes, ainsi que dans l'enveloppe blanche et spongieuse des oranges et des citrons. On sépare la partie spongieuse des oranges mûres ou vertes d'avec le zeste et la partie intérieure, puis on l'épuise par l'eau bouillante, on sature l'extrait par du lait de chaux, et, après avoir évaporé à siccité, on épuise le résidu par de l'alcool et l'on évapore le liquide filtré. Ensuite on traite à froid le nouveau résidu par 20 fois son poids d'eau distillée ou de vinaigre, et l'on abandonne le mélange au repos pendant huit jours; l'hespéridine se dépose alors; on la purifie par des cristallisations dans l'alcool.

Elle constitue des aiguilles blanches, soyeuses, groupées en aigrettes ou en mamelons, inodores, insipides, qui fondent à une douce chaleur en une masse résinoïde, devenant électrique par le frottement; à une chaleur plus élevée, elle se décompose sans

donner d'ammoniaque, et brûle avec flamme en répandant une odeur aromatique.

L'acide nitrique la colore en jaune; l'acide sulfurique produit une teinte d'abord jaune, puis rouge; l'acide hydrochlorique la colore en jaune-verdâtre.

Elle est insoluble dans l'eau froide, se dissout dans 60 parties d'eau bouillante, est très soluble dans l'alcool bouillant et insoluble dans l'éther.

La solution de l'hespéridine dans l'acide acétique n'est point précipitée par l'eau. Le persulfate de fer la précipite en brun-rouge.

L'hespéridine se dissout fort bien dans les alcalis; du reste, elle n'a pas encore été soumise à un examen attentif.

WIDEMANN a décrit une subtance cristalline extraite des orangettes, et qui diffère un peu de l'hespéridine. (Voir *Buchner's Repert.*, t. XXXII, p. 207, et *Magaz.*, *f. Pharm.*, t. XXX, p. 303.)

Lapathine. — C'est sous ce nom que HERBERGER désigne une matière qu'il a trouvée dans le *Rumex obtusifolius*. Elle est dure, d'un aspect de vernis, amère, colore la salive en jaune, se dissout dans l'alcool et l'eau, et est insoluble dans l'éther et les huiles essentielles. Sa solution aqueuse brunit avec les alcalis, et ne prend plus sa couleur jaune par les acides. Cette substance n'a pas encore été étudiée.

Cornine. — CARPENTER croyait avoir trouvé un alcaloïde dans l'écorce de la souche du *Cornus florida*, qui, dit-on, est fébrifuge. GEIGER a constaté plus tard que cette plante renferme, outre une résine cristallisable, un principe amer, doué de propriétés acides, soluble dans l'eau et l'alcool, et formant des précipités avec l'acétate de plomb basique et le nitrate d'argent.

Juglandine. — On l'obtient par expression du brou de noix (*Juglans regia*). Le suc récemment préparé est presque limpide, d'un goût âcre et amer, brunit rapidement à l'air et perd alors sa saveur forte. Par l'action prolongée de l'air, il s'y produit des flocons brun foncé, insipides, insolubles dans l'eau et l'alcool, et à mesure qu'ils se forment, le suc se dépouille de son amertume.

Le suc récent verdit les sels de fer; le suc déjà bruni, quand il est mélangé avec de la potasse, précipite le protosulfate de fer en se décolorant. (BUCHNER.) Il précipite également le nitrate d'argent; le précipité noircit rapidement et renferme de l'argent métallique.

L'extrait du brou de noix est de la juglandine impure. On l'emploie en médecine; on peut aussi s'en servir pour teindre les cheveux en noir.

Elatérine. — Ce principe a été extrait par MARTIUS de l'élatérium ou concombre sauvage (*Momordica Elaterium*). On traite d'abord par de l'eau le suc épaissi des fruits, on épuise le résidu par de l'alcool de 0,825, et l'on évapore l'extrait à consistance de sirop. L'élatérine cristallise alors. On en obtient encore davantage en ajoutant de la potasse aux eaux-mères; on purifie la matière avec de l'éther.

Un autre procédé pour l'obtenir consiste à verser dans l'eau la teinture concentrée de l'élatérium; de cette manière, l'élatérine se précipite.

Ce sont de petits cristaux soyeux que l'on reconnaît au microscope pour être des prismes à base rhombe, striés et d'une saveur amère, un peu styptique.

Prise à la dose de $\frac{1}{12}$ ou de $\frac{1}{16}$ de grain seulement, l'élatérine excite de forts vomissements et agit comme purgatif.

Elle est insoluble dans l'eau, les alcalis aqueux et les acides étendus; elle se dissout dans 5 parties d'alcool froid et dans 2 parties d'alcool bouillant, ainsi que dans l'éther et les huiles grasses. Elle fond à quelques degrés au dessus de 100° et se volatilise, à une température élevée, en répandant des nuages blancs fort âcres.

On ignore si l'élatérine renferme de l'azote.

Les acides forts la détruisent, l'acide nitrique concentré produit, en agissant sur elle, une masse jaune et gommeuse; l'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur rouge de sang foncé.

Cette substance mérite d'être soumise à un examen approfondi.

Colocynthine (amer de coloquinte). — Elle est contenue dans le parenchyme du fruit de *Cucumis Colocynthis*; on l'en extrait au moyen de l'eau froide. Elle se sépare, par l'évaporation de

l'extrait aqueux, à l'état de gouttelettes oléagineuses qui se concrètent par le refroidissement. (VAUQUELIN.) BRACONNOT reprend par l'alcool l'extrait aqueux ; il évapore ensuite et traite le résidu par une petite quantité d'eau qui précipite presque toute la colocynthine. C'est une masse jaune ou brunâtre, diaphane, friable, et d'une cassure conchoïde ; elle est d'une amertume extrême et agit comme purgatif drastique. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le chlore précipite sa solution aqueuse ; les acides et les sels déliquescents y occasionnent un précipité visqueux, insoluble dans l'eau. Sa solution est également précipitée par plusieurs sels métalliques ; la potasse, l'eau de chaux et l'eau de baryte ne la précipitent pas.

Bryonine. — On trouve ce principe dans la racine de *Bryonia alba* et de *B. dioïca*. Pour l'obtenir, on traite cette racine par l'eau bouillante, on précipite par l'acétate de plomb basique l'extrait filtré, on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré, et l'on épuise le liquide par l'alcool après l'avoir évaporé. (BRANDES.) Un autre procédé consiste à faire bouillir le suc de la bryone, après qu'il a déposé la fécule, à filtrer, évaporer, faire digérer le résidu avec de l'alcool, évaporer de nouveau la solution et traiter le résidu par l'eau ; celle-ci s'empare de la bryonine que l'on obtient à l'état sec par l'évaporation. (DULONG.)

Elle se présente sous la forme d'une masse blanc-jaunâtre, quelquefois rouge ou brunâtre ; sa saveur est d'abord un peu sucrée, puis styptique et d'une amertume très forte. Elle est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther ; le chlore ne la décompose pas ; l'acide sulfurique la dissout avec une couleur d'abord bleue, puis verte. Par l'échauffement elle dégage de l'ammoniaque. Les alcalis ne l'altèrent point ; sa solution aqueuse est précipitée en blanc par le nitrate d'argent ; en jaune par le chlorure d'or ; en blanc par le protonitrate de mercure, ainsi que par l'acétate de plomb basique ; en gris clair par la teinture de noix de galle. Elle agit comme purgatif drastique, et même, en forte dose, comme poison.

Mudarine. — C'est ainsi que DUNCAN appelle un principe particulier auquel il attribue l'effet vomitif de l'écorce de la racine de *Calotropis Mudarii*. On l'obtient sous la forme d'une masse

brune, transparente et extractiforme, en évaporant la solution aqueuse de l'extrait alcoolique de cette écorce. Elle est très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, l'essence de térébenthine et les huiles grasses. Sa solution aqueuse se prend en gelée à 35° et se coagule à une température plus élevée, en séparant une matière poisseuse qui, une fois refroidie, ne se redissout qu'au bout de quelques jours.

Scillitine (amer de scille). — Le suc épaissi de la scille (*Scilla maritima*) fournit cette matière par le traitement suivant. On le traite par l'alcool, et après avoir évaporé la solution, on reprend par l'eau; on ajoute de l'acétate de plomb qui donne un précipité que l'on sépare; ensuite on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur, et finalement on l'évapore. C'est une masse incolore, friable, d'une saveur d'abord amère, puis nauséabonde et douceâtre. Elle attire l'humidité de l'air et se dissout aisément dans l'eau (suivant TILLOY, elle y serait peu soluble). Elle est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Sa solution n'est point précipitée par l'acétate de plomb.

La scillitine est purgative, excite le vomissement, et peut même, lorsqu'elle est bien pure, donner la mort. (TILLOY.)

Narcitine. — Elle est renfermée dans toutes les parties du narcisse des prés (*Narcissus pseudo-narcissus*), ainsi que dans d'autres variétés de narcisse. Elle est blanche, diaphane, d'une odeur et d'une saveur faibles, déliquescente, soluble dans l'eau, l'alcool et les acides. La bulbe desséchée contient, dit-on, 37 pour cent de narcitine, les fleurs 25 pour cent. La narcitine agit comme vomitif. (JOURDAIN.)

Cytisine. — L'extrait alcoolique des graines du faux ébénier (*Cytisus Laburnum*) donne, par un traitement semblable, une masse amère, vert-jaunâtre, dont la solution est précipitée par l'acétate de plomb basique, ainsi que par le nitrate d'argent. La cytisine détermine des vertiges et des vomissements. (CHEVALLIER et LASSAIGNE.) Suivant PESCHIER, elle serait identique avec la cathartine.

Cathartine (amer de séné). — C'est, suivant LASSAIGNE et FENEULLE, la partie purgative du séné (*Cassia lanceolata*, C. *Senna*, etc.); d'après PESCHIER et JACQUEMIN, elle se rencontre-

rait également dans *Cytisus alpinus*, *Anagyris fœtida* et *Coronilla varia*. On la prépare comme la scillitine. Elle se présente sous la forme d'une masse brun-jaunâtre, diaphane, non cristallisable, d'une saveur amère et nauséabonde, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Les alcalis la brunissent; l'acétate de plomb basique et la teinture de noix de galle la précipitent en jaune. Par la distillation sèche, elle donne des produits exempts d'azote.

L'écorce de la bourdaine (*Rhamnus frangula*) renferme une substance amère, purgative et vomitive, qui, selon GERBER, est analogue à la précédente.

Antiarine. — $C_{14} H_{20} O_5$ (MULDER). — C'est le principe actif de l'*upas antiar*, gomme-résine provenant d'un arbre qui croît à Sumatra, à Bornéo et à Java, et qui porte le nom d'*Antiaris toxicaria*.

L'upas antiar renferme, d'après l'analyse de MULDER, en centièmes : albumine végétale 16,14, gomme 12,34, résine 20,93, myricine 7,02, antiarine 3,56, sucre 6,31, et matière extractive 33,70. On en retire l'antiarine en l'épuisant par l'alcool, traitant l'extrait par l'eau et évaporant à consistance de sirop ; elle se prend alors en lamelles nacrées que l'on purifie par une nouvelle cristallisation.

Elle est inodore, plus pesante que l'eau, soluble dans 251 parties d'eau, 70 parties d'alcool et 2,792 parties d'éther à 22,5°, ainsi que dans 27,4 parties d'eau bouillante. Elle ne s'altère pas à l'air et se dissout dans les acides étendus; l'acide sulfurique concentré la colore en brun à la température ordinaire; l'acide nitrique et l'acide hydrochlorique la dissolvent, à ce qu'il paraît, sans l'altérer ; l'ammoniaque et la potasse caustique se comportent de même. Sa solution aqueuse n'est ni acide ni alcaline.

L'antiarine fond à 220,6° en un liquide incolore et transparent qui prend l'aspect du verre en se refroidissant. A 240°,5 elle brunit, ne se sublime point et exhale des vapeurs acides. Elle renferme, à l'état cristallisé, 13,44 pour cent d'eau, correspondant à 2 atomes pour 1 atome d'antiarine.

Ce principe, appliqué sur la plaie d'un animal, détermine des vomissements, des convulsions, des diarrhées et peu après la

mort; son action toxique est singulièrement favorisée lorsqu'il se trouve mélangé avec des matières solubles, par exemple avec du sucre.

Zanthopicrine ou *Zanthopicrite*. — Principe découvert par CHEVALLIER et PELLETAN dans l'écorce de *Zanthoxylum Clava Herculis* (*Z. caribaeum Lam.*). On l'obtient en épuisant cette écorce par de l'alcool, évaporant l'extrait et traitant le résidu d'abord par de l'eau froide, puis par de l'éther. La partie insoluble dans ces deux liquides est ensuite dissoute dans l'alcool, qui donne alors, par l'évaporation spontanée, des cristaux de zanthopicrine. Elle forme des aiguilles jaune-verdâtre, confuses et d'un éclat soyeux; elle est fort amère, astringente, augmente la sécrétion salivaire, et ne possède point d'odeur. L'air ne l'altère pas. Elle n'est ni acide ni alcaline, et se sublime en partie par l'échauffement. Elle est fort soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. Le chlore ne l'attaque que par un contact prolongé; l'hypochlorite de soude la décompose plus aisément. L'acide sulfurique la colore en brun; la coloration disparaît par la saturation de l'acide. Elle se décompose par l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu. L'acide nitrique lui communique une teinte rougeâtre; l'acide hydrochlorique ne l'altère pas. Sa solution n'est pas précipitée par la plupart des sels; du moins, lorsque les liquides sont concentrés, il ne s'en sépare que des flocons de zanthopicrine. Toutefois le perchlorure d'or y détermine un précipité insoluble dans l'eau et l'ammoniaque, et soluble dans l'alcool; le protochlorure d'étain donne, avec la dissolution alcoolique de ce précipité, un dépôt de pourpre de Cassius.

On n'a pas encore fait d'expériences pour éprouver l'action médicamenteuse de la zanthopicrine; aux Antilles, on emploie comme médicament l'écorce qui la renferme.

Picrotoxine (cocculine, ménispermine). — Ce principe fut découvert en 1812 par BOULLAY dans la coque du Levant (*Menispermum Cocculus*); il le prit pour un alcaloïde, mais plus tard CASASECA réfuta son opinion.

On épuise par de l'alcool les semences mondées et l'on chasse l'alcool de l'extrait à une douce chaleur; la picrotoxine se trouve

alors cristallisée sous une couche d'huile grasse. On éloigne celle-ci, et, après avoir pressé les cristaux entre des doubles de papier buvard, on la dissout dans l'alcool, on décolore par du charbon animal et l'on évapore à un feu modéré. (MERCK.)

WITTSTOCK exprime préalablement les semences mondées, traite le résidu à trois reprises par de l'alcool de 0,835, éloigne l'alcool par la distillation, dissout le résidu dans l'eau, enlève l'huile, filtre et fait cristalliser la picrotoxine en évaporant doucement la liqueur.

PELLETIER et COUERBE traitent par de l'eau bouillante le résidu de l'extrait alcoolique des semences et aiguisent le liquide décanté avec un peu d'acide; la picrotoxine cristallise alors par le refroidissement.

BOULLAY prescrit de faire bouillir fortement dans l'eau les semences mondées, avant ou après en avoir retiré l'huile, et de faire évaporer lentement la liqueur jusqu'à consistance d'extrait; il triture ensuite la masse extractive avec de la magnésie ou de la baryte (mieux vaudrait sans doute avec de la chaux), évapore à siccité, reprend le résidu par de l'alcool et évapore de nouveau. On purifie la picrotoxine par du charbon animal: on peut également la décolorer en précipitant l'extrait par de l'acétate de plomb basique et décomposant par l'hydrogène sulfuré; on concentre ensuite la solution alcoolique et on la décompose par du carbonate de potasse; la picrotoxine cristallise alors au bout de quelque temps.

Suivant MEISSNER, on obtient déjà des cristaux de picrotoxine en évaporant simplement la décoction des semences du ménispermum.

La picrotoxine forme de petits prismes quadrilatères, blancs et transparents, ou bien des aiguilles groupées en étoiles; elle est inaltérable à l'air, sans odeur, et douée d'une saveur extrêmement amère. Elle est sans action sur les couleurs végétales. Elle se décompose à une température élevée, sans entrer en fusion. Elle se dissout dans 150 parties d'eau froide et dans 25 parties d'eau bouillante; de même, elle est soluble dans 3 parties d'alcool bouillant de 0,800, ainsi que dans l'éther; ni les huiles grasses ni les huiles essentielles ne la dissolvent. Elle se dissout mieux dans

les acides, dans le vinaigre, par exemple, que dans l'eau pure; toutefois elle ne donne pas des combinaisons salines. Elle se dissout aussi dans les alcalis.

L'acide sulfurique concentré forme avec la picrotoxine une dissolution couleur de safran, et qui tourne peu à peu au jaune; l'acide nitrique la transforme en acide oxalique.

La picrotoxine forme avec l'oxide de plomb une combinaison soluble qui est décomposée par l'acide carbonique.

Les analyses que Pelletier et Couerbe, Oppermann et, en dernier lieu, Regnault ont faites de la picrotoxine diffèrent un peu entre elles, de sorte que la composition de ce principe n'est pas encore bien établie. Les voici :

	Pell. et Couerbe.	Oppermann.	Regnault.
Carbone,	60,91	61,43—61,53	60,21—60,47
Hydrogène,	6,00	6,11— 6,22	5,83— 5,70
Oxigène,	33,09	32,46—32,25	33,96—33,83

Pelletier et Couerbe déduisent de leur analyse la formule C_{12} H_{14} O_{5}.

Oppermann établit la formule C_{10} H_{12} O_{4}.

La picrotoxine est le principe actif des fruits du ménispermum; prise intérieurement, elle détermine des vertiges, des convulsions et même la mort.

En traitant l'extrait alcoolique des semences de ménispermum par de l'eau bouillante, puis par un acide très étendu et par de l'éther, Pelletier et Couerbe obtinrent un résidu brun foncé auquel ils donnèrent le nom fort impropre d'*acide hypo-picrotoxique*. Ce corps est soluble dans l'alcool et les alcalis; les acides précipitent sa solution alcaline. L'analyse que ces chimistes en ont faite n'a aucune valeur.

Columbine. — Ce principe a été découvert en 1830 par Wittstock dans la racine de colombo (*Menispermum palmatum*). On épuise cette racine par deux ou trois fois son poids d'alcool de 0,835, et l'on réduit l'extrait jusqu'au tiers; au bout de quelques jours, on y remarque des cristaux de columbine qu'on lave avec de l'eau et qu'on purifie par du charbon animal après les avoir dissous dans l'alcool. La solution filtrée donne de la

columbine pure. On peut également traiter la racine par de l'éther et abandonner l'extrait à l'évaporation spontanée.

Elle cristallise en prismes obliques à base rhombe, incolores et transparents, ou bien aussi en aiguilles blanches et déliées. Sa saveur est très amère; elle n'a point d'odeur, n'exerce point d'action sur les couleurs végétales, fond à une douce chaleur, et donne par la distillation sèche des produits exempts d'ammoniaque. Elle est peu soluble à froid dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'alcool bouillant de 0,835 en dissout $\frac{1}{40}$ ou $\frac{1}{30}$ de son poids. Elle se dissout en petite quantité dans les huiles essentielles, et mieux encore dans la potasse, d'où les acides la précipitent à l'état inaltéré.

L'acide nitrique la dissout sans altération, et l'eau l'en reprécipite en partie. L'acide hydrochlorique ne l'attaque que fort peu; l'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur orange qui passe peu à peu au rouge foncé; l'eau précipite de la dissolution des flocons bruns. La columbine se dissout aussi fort bien dans l'acide acétique; la dissolution est d'une amertume insupportable; par l'évaporation, elle dépose la columbine en prismes réguliers.

Les dissolutions de la columbine ne sont précipitées ni par les solutions métalliques ni par la teinture de noix de galle.

Suivant une analyse de J. L., la columbine renferme 66,36 carbone, 6,17 hydrogène, et 27, 47 oxigène.

Elle n'a pas encore trouvé d'emploi direct en médecine, mais elle constitue la partie active de la racine de columbo qui est quelquefois prescrite.

Quassine. — Le bois de Surinam (*Quassia amara* et *Q. excelsa*) renferme un principe amer qui a été extrait par Winkler et examiné par Wiggers. On réduit la décoction filtrée jusqu'aux 3/4 du poids du bois employé; après le refroidissement du liquide, on y ajoute de l'hydrate de chaux qui précipite la pectine et d'autres substances. Le mélange ayant été abandonné pendant un jour, on évapore à siccité la partie liquide et l'on reprend le résidu par de l'alcool de 80 ou 90 pour cent. La solution alcoolique donne alors, par l'évaporation, une matière jaune claire, amère, cristalline, et qui devient humide à l'air; on en ex-

trait la quassine en la traitant avec très peu d'alcool absolu, mélangeant la solution avec beaucoup d'éther et évaporant le liquide filtré. Finalement on verse la solution éthérée dans un peu d'eau et on l'abandonne ainsi. On obtient alors de petits prismes, blancs, opaques et peu éclatants, qui sont fort amers, inodores et ne s'altèrent pas à l'air.

La quassine fond par l'échauffement comme une résine et perd 1,76 pour cent d'eau hygroscopique. Après s'être refroidie, elle forme une masse transparente, jaunâtre et très cassante. A une température plus élevée, elle se liquéfie davantage, brunit, se charbonne et fournit alors des produits acides et exempts d'ammoniaque.

100 parties d'eau de 12° en dissolvent 0,45 parties ; sa solubilité est augmentée par l'addition de substances salines ou d'acides organiques très solubles. La solution aqueuse est précipitée en blanc par le tannin ; l'iode, le chlore, le sublimé corrosif, les sels de fer et ceux de plomb n'y occasionnent aucun précipité.

La quassine se dissout aisément dans l'alcool, surtout lorsqu'il est anhydre, ainsi que dans l'éther. L'acide sulfurique concentré et l'acide nitrique de 1,25 la dissolvent sans coloration ; par l'échauffement ce dernier acide produit avec elle de l'acide oxalique.

WIGGERS a trouvé dans la quassine 66,77 carbone, 6,91 hydrogène et 26,32 oxigène, nombres qu'il exprime par la formule $C_{20}H_{23}O_6$. Pour éviter le nombre impair des atomes d'hydrogène, il est peut-être plus exact de la représenter par $C_{20}H_{24}O_6$.

Lupuline ou *lupulite* (amer de houblon). — On l'obtient en traitant le pollen des fleurs de houblon (*Humulus Lupulus*) par de l'alcool, mélangeant avec de l'eau l'extrait évaporé pour en séparer la résine, saturant par de la chaux le liquide aqueux, afin d'enlever le tannin et l'acide malique, reprenant par l'éther la nouvelle liqueur filtrée et évaporée, et dissolvant enfin dans l'alcool. Elle est blanche ou jaunâtre et opaque, ou bien d'un rouge jaunâtre et transparente, sans odeur et présente l'amertume qui est particulière au houblon. Elle se dissout dans 5 parties d'eau de 100°, est sans réaction sur les couleurs végétales, n'est altérée ni par les acides, ni par les alcalis étendus, se dissout fort bien dans

l'alcool et est insoluble dans l'éther. Par la distillation sèche, elle donne des produits exempts d'ammoniaque. (PAYEN, CHEVALLIER et PELLETAN.)

Le pollen de houblon, appelé aussi lupulin par YVES, renferme, outre ce principe amer, encore environ 2 pour cent d'une essence aromatique, incolore, soluble dans l'eau, et paraissant contenir du soufre, ainsi qu'une résine jaune rougeâtre, fort soluble dans l'alcool et l'éther.

Lactucine (amer de laitue). — Le suc de laitue (*Lactuca sativa*, *L. virosa*, *L. scariola*), extrait par incision des feuilles et des tiges de cette plante, donne par la dessiccation une masse brunâtre très amère et douée d'une odeur particulière semblable à celle de l'opium. C'est le *thridace* des pharmaciens français ou le *lactucarium* des officines étrangères. Il doit probablement son effet narcotique à la *lactucine*, substance que l'on obtient en traitant l'extrait de laitue par un mélange d'alcool et de 1/50 de vinaigre concentré, ajoutant de l'eau à la dissolution et précipitant par de l'acétate de plomb basique. On évapore à une douce chaleur la liqueur filtrée après en avoir séparé l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré; puis on reprend le résidu par l'éther. La lactucine reste par l'évaporation de la solution éthérée. (WALZ.)

La lactucine s'obtient par l'évaporation spontanée en cristaux jaunâtres qui, examinés à la loupe, forment des aiguilles confuses. Elle se dissout dans 60 à 80 parties d'eau froide, ainsi que dans l'alcool; elle est moins soluble dans l'éther. Ses solutions présentent l'amertume du suc de laitue récemment exprimé; elles n'exercent aucune action sur les couleurs végétales. L'acide hydrochlorique et l'acide nitrique à l'état étendu ne l'altèrent point; l'acide nitrique de 1,48 la transforme en une résine brune et insipide. Avec les alcalis elle fournit des produits ammoniacaux. L'acide sulfurique concentré la colore en brun; l'acide acétique la dissout mieux que l'eau. Par la chaleur elle fond en une masse brune.

La solution aqueuse de la lactucine n'est précipitée par aucun réactif.

Le suc desséché de la laitue vireuse contient, outre de la lac-

tucine, des traces d'une huile essentielle, une substance grasse fort soluble dans l'éther, et une autre peu soluble dans ce liquide, une résine rouge jaunâtre et insipide, une résine jaune verdâtre et âcre, du sucre, de la gomme, de l'acide pectique, un acide brun du genre de l'acide ulmique, une substance basique de couleur brune, de l'albumine végétale, de l'acide oxalique, de l'acide citrique, de l'acide malique, de l'acide nitrique, de la potasse, de la chaux et de la magnésie.

L'acide décrit par PFAFF et LINK sous le nom d'*acide lactucique* n'est autre chose que de l'acide oxalique. (WALZ.)

Matière extractive de l'opium. — Dans la préparation de la morphine, on obtient comme produit accidentel une matière extractive qui constitue la moitié de l'opium. Lorsqu'elle a été purifiée, cette matière est brun noirâtre, dure, d'une cassure brillante, très friable, d'une réaction acide, et possédant l'odeur et la saveur de l'opium. Elle est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fort soluble dans l'acide acétique et les alcalis caustiques. Les acides précipitent en partie sa solution alcaline; de même les alcalis précipitent sa solution acide. La teinture de noix de galle occasionne un abondant précipité jaune clair dans sa solution aqueuse; le perchlorure de fer lui communique une teinte noir brunâtre. On ignore si cette matière extractive produit des effets narcotiques; toutefois, telle qu'on la connaît, elle ne constitue pas un produit pur. (Voy. à cet égard : *Magaz. f. Pharm.*, t. XV, p. 165, et *Annal. der Pharm.*, t. V, p. 151 et 157.)

Ergotine. — Elle a été découverte en 1831 par WIGGERS. Elle forme, à ce qu'il paraît, le principe actif du seigle ergoté. On l'obtient en épuisant par de l'éther la poudre de seigle ergoté, de manière à extraire les matières grasses ou cireuses, traitant le résidu par de l'alcool bouillant, évaporant à consistance d'extrait et traitant la masse par de l'eau froide, qui laisse alors l'ergotine. C'est une poudre rouge brun, d'une saveur âcre et légèrement amère, et qui répand par l'échauffement une odeur forte et nauséabonde. Elle n'a aucune action sur les couleurs végétales. Elle est infusible, et brûle au contact de l'air en exhalant une odeur particulière. Elle est insoluble dans l'eau et l'éther; elle se dissout aisément dans l'alcool avec une teinte

brun rouge; l'eau trouble cette solution. Elle est insoluble dans les acides étendus, fort soluble au contraire dans l'acide acétique concentré; l'eau précipite de cette solution des flocons bruns grisâtres. Elle se dissout également dans la potasse caustique; les acides précipitent cette solution. A chaud, l'acide nitrique décompose l'ergotine et la dissout avec une couleur jaune, sans former ni acide oxalique ni acide mucique. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur brun rouge; l'eau précipite de la solution des flocons bruns grisâtres. L'ergotine est vénéneuse; son effet est lent, mais mortel. On n'en connaît pas la composition. (Voir Wiggers dans *Annal. der Pharm.*, t. I, p. 171 et suiv.)

Porphyroxine. — C'est Merck qui l'a trouvée dans l'opium de Bengale. On épuise la poudre d'opium d'abord par l'éther, puis par l'eau contenant un peu de carbonate de potasse et on la fait bouillir de nouveau avec de l'éther. Par ce dernier traitement, il reste de la codéine, de la thébaïne et de la porphyroxine. On dissout ce résidu dans l'acide hydrochlorique et l'on précipite par de l'ammoniaque, de manière que la codéine reste en dissolution. On traite le précipité par de l'alcool qui s'empare de la porphyroxine. Ce corps cristallise en aiguilles brillantes; il n'est ni acide ni basique; les acides concentrés le colorent en vert olive. L'alcool, l'éther et les acides étendus le dissolvent aisément sans le colorer; les alcalis précipitent de la solution acide une masse volumineuse et légère, qui fond par l'échauffement comme une résine et devient alors très friable. Les solutions dans les acides minéraux dilués rougissent par l'ébullition; les alcalis l'en reprécipitent en blanc; mais elle se dissout ensuite dans l'acide acétique avec une teinte rouge, bien que, avant ce traitement, elle se dissolve dans cet acide, à chaud, sans le colorer. Sa solution pourpre dans l'acide hydrochlorique est précipitée à l'état de laque par le sel d'étain et par la teinture de noix de galle; elle est précipitée en rouge sale par le perchlorure d'or, et en rose par l'acétate de plomb. (Merck.)

Saponine. — La racine de saponaire (*Saponaria officinalis* et *Gypsophila Struthium*) renferme ce principe. On épuise par de l'alcool bouillant de 36 B. la poudre de cette racine, on filtre,

après avoir éloigné l'alcool par la distillation, et l'on traite l'extrait à plusieurs reprises par de l'alcool tant qu'il se précipite de la saponine par le refroidissement. On obtient ainsi une masse blanche, incristallisable, très friable, inodore, et d'une saveur d'abord douceâtre, puis stiptique, âcre et persistante.

La poudre de saponine, introduite dans le nez, même en fort petite dose, provoque de violents éternuments. Elle n'exerce aucune action sur les couleurs végétales, et se dissout fort bien dans l'eau; par l'agitation, sa solution mousse beaucoup, lors même qu'elle est bien étendue. Elle se dissout dans 500 parties d'alcool absolu et bouillant, et s'en précipite en grande partie par le refroidissement; l'alcool aqueux la dissout mieux; elle est insoluble dans l'éther. L'acide nitrique de 1,33 décompose la saponine en donnant une résine jaune et acide, de l'acide oxalique et de l'acide mucique; les alcalis la transforment en acide saponique.

D'après une analyse de BUSSY, la saponine renferme 51,0 carbone, 7,4 hydrogène, 4,16 oxigène. Cette substance n'a encore trouvé aucun emploi en pharmacie. On se sert de la saponine pour nettoyer les étoffes.

Acide saponique (ou *esculique*, FRÉMY). — Il se forme lorsqu'on traite la saponine par les acides ou les alcalis. Quand on dissout la saponine dans la potasse aqueuse et étendue, qu'on évapore à siccité, qu'on reprend le résidu par l'alcool, il s'y dissout du saponate de potasse, d'où l'on extrait l'acide saponique au moyen d'un acide. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'au froide, peu soluble dans l'eau bouillante, se dissolvant au contraire très bien dans l'alcool; elle est également insoluble dans l'éther. Elle fond à une température élevée en se décomposant; par la distillation sèche, elle ne donne aucun produit cristallin.

L'acide saponique est si faible qu'il n'expulse pas l'acide carbonique de ses combinaisons. Il renferme 57,3 carbone, 8,3 hydrogène et 34,4 oxigène, nombres qui correspondent à la formule $C_{26}\,H_{40}\,O_{12}$. (FRÉMY.)

Smilacine (parigline, salseparine, acide parillique). — Elle a été trouvée par PALLOTA dans la salsepareille (*Smilax Sarsa-*

parilla) ; elle se dépose sous forme cristalline lorsqu'on évapore jusqu'au huitième l'extrait alcoolique de la racine, préalablement décoloré par le charbon animal. Par une nouvelle cristallisation, elle s'obtient pure (THUEBEUF, POGGIALE). Elle constitue des aiguilles incolores, sans odeur, fort solubles dans l'eau et l'alcool bouillants, moins solubles à froid dans ces liquides. Elle se dissout également dans l'éther et les huiles volatiles ; les huiles grasses la dissolvent peu. Les solutions moussent par l'agitation.

La smilacine se dissout dans les acides et les alcalis étendus, et s'en sépare sans altération, lorsqu'on les neutralise. L'acide nitrique la décompose en partie. L'acide sulfurique la colore d'abord en rouge foncé, puis en violet, et enfin en jaune ; l'eau l'en précipite sans altération.

L'analyse de la smilacine a été faite par POGGIALE, THUEBEUF et PETERSEN ; d'après ce dernier chimiste, elle renferme 63,63 carbone, 9,09 hydrogène et 27,28 oxigène, nombres dont il déduit la formule $C_{18}\ H_{26}\ O_{6}$, suivant laquelle elle devrait contenir 63,39 carbone, 8,96 hydrogène et 27,64 oxigène.

WINKLER a décrit sous le nom de *chinovabitter* une substance extraite du *China nova* et à laquelle BUCHNER le jeune a reconnu tous les caractères de la smilacine. Suivant l'analyse de PETERSON, cette substance renferme 67,61 carbone, 8,99 hydrogène et 23,40 oxigène, c'est-à-dire : $C_{18}\ H_{24}\ O_{4}$. Cette composition exprime celle de la smilacine, moins 1 atome d'eau.

Séneguine (polygaline, acide polygalique). — Ce principe, découvert par GEHLEN dans le *Polygala Senega* et le *Polygala virginea*, a été plus particulièrement examiné par FENEULLE, PESCHIER, et surtout par QUEVENNE. On l'obtient en précipitant l'extrait aqueux de polygala par de l'acétate de plomb, enlevant l'excès de plomb du liquide filtré au moyen de l'hydrogène sulfuré, évaporant, reprenant le résidu par de l'alcool de 36°, évaporant de nouveau, traitant l'extrait alcoolique par de l'éther, dissolvant dans l'eau et précipitant par l'acétate de plomb basique. Le précipité ainsi obtenu, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne un liquide qui, évaporé et repris par l'alcool, fournit la séneguine à l'état de pureté. C'est une substance blanche, pulvérulente, inodore, d'une saveur d'abord peu sensible, puis fort

âcre et astringente; elle est inaltérable à l'air. Sa poudre introduite dans le nez excite l'éternument. Elle n'est point volatile; elle se dissout lentement dans l'eau froide, mieux dans l'eau bouillante; elle se dissout également dans l'alcool. Elle n'est point soluble dans l'éther, l'acide acétique, les huiles grasses et les huiles essentielles.

La sénéguine ne décompose pas les carbonates alcalins; elle se dissout aisément dans les alcalis caustiques sans les neutraliser.

Lorsqu'on la laisse pendant vingt-quatre heures en contact avec de l'acide hydrochlorique concentré, elle devient gélatineuse, presque insoluble dans l'eau, et présente alors de toutes autres propriétés.

QUEVENNE y a trouvé 55,70 carbone, 7,53 hydrogène et 36,77 oxigène. Ces nombres correspondent à la formule C_{22} H_{36} O_{11}.

Gaïacine. — Elle a été trouvée par TROMMSDORFF dans l'écorce et le bois de gaïac. On l'obtient en les épuisant par de l'alcool, mélangeant de l'eau à l'extrait alcoolique, éloignant l'alcool par la distillation, séparant le liquide aqueux de la résine, évaporant à siccité, traitant le résidu par de l'alcool, évaporant l'extrait spiritueux, reprenant par l'eau le résidu sec, et décomposant le liquide filtré par un acide énergique, soit par de l'acide sulfurique, soit par un autre, tant qu'il se produit un précipité. Ce précipité, après avoir été bien lavé et séché, forme une masse jaune foncé compacte, et jaune clair en poudre; elle est inaltérable à l'air, sans odeur, d'une saveur fort âcre et amère, semblable à celle du polygala. Elle est peu soluble dans l'eau froide, très soluble au contraire dans l'eau bouillante et surtout dans l'alcool; ses solutions n'agissent pas sur les couleurs végétales; elle est insoluble dans l'éther. Les alcalis n'altèrent pas sa solution aqueuse; mais les acides énergiques en précipitent la gaïacine à l'état d'une poudre jaune, qui s'agglutine peu à peu comme une résine. Les sels des métaux pesants ne la précipitent pas; toutefois l'acétate de plomb basique trouble sa solution.

La gaïacine se boursouffle par la chaleur, en dégageant des vapeurs aromatiques, exemptes d'ammoniaque; elle brûle au con-

tact de l'air. L'acide nitrique la transforme d'abord en une résine jaune et donne par un contact prolongé de l'acide oxalique.

Elle n'a pas encore trouvé d'emploi direct en pharmacie ; elle forme le principe actif du gaïac, et c'est aussi à elle qu'est due la saveur âcre de la résine de gaïac. (Voir pour ce corps TROMMSDORFF, dans son *Journal*, nouvelle série, tome XXI, 1er cahier, page 10.)

Plombagin. — Il a été extrait en 1828 de la racine de dentelaire (*Plumbago europaea*) par DULONG D'ASTAFORT. On épuise cette racine par de l'éther et l'on évapore ; on traite le résidu à plusieurs reprises par de l'eau bouillante. Il cristallise de cette solution du plombagin impur que l'on purifie par des cristallisations dans l'éther ou l'alcool chargé d'éther. Il cristallise en aiguilles ou en prismes déliés, d'un jaune-orange, et souvent groupés sous forme d'aigrettes. Sa saveur est d'abord styptique et sucrée, puis âcre et mordicante. Il est très fusible et se volatilise en partie par la chaleur sans s'altérer ; il n'est ni acide ni alcalin ; il se dissout à peine dans l'eau froide, moins dans l'eau bouillante ; il est fort soluble dans l'alcool et l'éther. L'eau trouble ses solutions spiritueuses. L'acide sulfurique concentré et l'acide nitrique fumant le dissolvent à froid avec une couleur jaune ; l'eau en précipite des flocons jaunes. Les alcalis communiquent à la solution aqueuse une belle teinte cerise ; les acides rétablissent la couleur jaune. L'acétate de plomb basique la colore également en rouge, en donnant un précipité cramoisi. Outre du plombagin, la racine de dentelaire renferme encore une espèce de corps gras qui déteint comme la mine de plomb.

Arthanitine ou *Cyclamine.* — Elle a été extraite par SALADIN de la racine de *Cyclamen europaeum* et étudiée par BUCHNER et HERBERGER. On l'obtient en épuisant la racine fraîche par de l'alcool, évaporant l'extrait, traitant le résidu d'abord par de l'éther, puis par de l'eau froide ; la portion insoluble est l'arthanitine. On la purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool, ainsi qu'au moyen du charbon animal. Elle cristallise en aiguilles blanches, très fines, inodores, et d'une saveur fort âcre et styptique ; elle est sans action sur les couleurs végétales. Elle est peu soluble dans l'eau ; 1 partie exige 500 parties d'eau pour se dis-

soudre ; l'alcool la dissout aisément. Elle est insoluble dans l'éther et les huiles. Elle s'altère déjà à la température de l'eau bouillante, perd son âcreté et devient moins soluble dans l'alcool. L'acide sulfurique concentré la colore d'un beau violet et la charbonne à chaud. (Voir *Journal de chimie médicale*, tome VI, page 417, et *Repertorium de Buchner*, tome XXXVII, page 36.)

Ce principe agit comme purgatif et provoque le vomissement.

Peucédanine. — Schlatter a trouvé ce corps en 1832 dans la racine de *Peucedanum officinale*. Erdmann et Zoeppritz lui assignent la formule $C_4 H_4 O$. On l'obtient en épuisant la racine par de l'alcool. On évapore l'extrait, on le lave avec de l'eau et de l'alcool, et on fait cristalliser le produit dans l'éther, afin de le purifier de résine. La peucédanine cristallise en prismes transparents, incolores, légers, brillants et groupés en faisceaux ; elle est sans odeur et presque sans saveur. Elle fond à 60° sans perdre de son poids et ne se resolidifie qu'avec lenteur, en formant d'abord un sirop transparent, où l'on voit se former peu à peu quelques points opaques qui augmentent jusqu'à ce que le tout se prenne enfin en une masse cireuse. Par l'agitation elle se concrète souvent d'une manière instantanée. Elle est insoluble dans l'eau, à froid et à chaud ; elle est peu soluble dans l'alcool de 80 centièmes ; elle s'y dissout mieux à la température de l'ébullition, et l'eau l'en précipite. Sa dissolution est d'une âcreté persistante et n'agit pas sur les couleurs végétales.

La peucédanine est fort soluble dans l'éther, ainsi que dans les huiles grasses et les huiles essentielles. Les acides aqueux ne la dissolvent pas ; elle se dissout au contraire dans les alcalis aqueux, et les acides la précipitent de cette dissolution sans l'altérer. L'acide sulfurique, l'acide hydrochlorique et l'acide acétique concentrés n'y agissent pas à froid ; l'acide nitrique concentré la dissout à chaud en la décomposant et en produisant une dissolution jaune doré, qui n'est pas troublée par l'eau. Le chlore et l'iode se combinent avec elle ; ces combinaisons n'ont pas encore été étudiées.

Les précipités occasionnés dans une dissolution alcoolique de peucédanine par quelques sels métalliques, comme le deutosulfate de cuivre et l'acétate de plomb, ne renferment pas de peucé-

danine. Avec l'acétate de cuivre, ERDMANN a obtenu un précipité renfermant 45,3 — 44,2 pour cent d'oxide de cuivre.

Un échantillon de peucédanine, extrait probablement de racines âgées, a donné, par la dissolution dans l'éther, un résidu insoluble, blanc et pulvérulent, qui se comportait du reste comme la peucédanine ; ce résidu renfermait : $C_{8} H_{8} O_{3}$, c'est-à-dire 2 atomes de peucédanine, plus 1 atome d'oxigène. (ERDMANN.)

Impératorine. — OSANN a trouvé dans la racine d'impératoire (*Imperatoria Ostruthium*) un principe cristallisé, dont la composition, selon FR. DOEBEREINER, s'exprime par $C_{24} H_{24} O_{3}$. On l'obtient en épuisant la racine par de l'éther. Il cristallise en prismes allongés et à base rhombe, incolores, transparents, inodores, âcres et styptiques ; il est sans action sur les couleurs végétales, fond à 75° et se concrète en une masse radiée ayant une densité de 1,192. Il se décompose à une température élevée, en répandant une odeur fort âcre. Il est insoluble dans l'eau, soluble au contraire dans l'alcool, l'éther, l'huile d'olive et l'essence de térébenthine. Sa dissolution dans une lessive de potasse est précipitée, sans altération, par les acides. L'impératorine se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur rouge-brun, et dans l'acide nitrique avec une teinte jaune ; l'eau la précipite de ces dissolutions. L'iode forme avec elle une combinaison rouge-brun qui cède l'iode par l'action de la chaleur. (WACKENRODER.)

Phillyrine. — CARBONIERI a observé ce principe dans l'écorce de *Phillyrea media* et *Phillyrea latifolia*. On épuise cette écorce par l'eau bouillante, on concentre l'extrait, et, après l'avoir clarifié avec du blanc d'œuf, on y ajoute un excès de lait de chaux. Au bout de quelque temps de repos, on sépare le dépôt vert noirâtre, puis on l'exprime et on le reprend par l'alcool. L'extrait spiritueux ayant été décoloré par le charbon animal, on en chasse l'alcool et on y ajoute de l'eau. Par une évaporation ménagée, la phillyrine cristallise alors en feuillets doués d'un éclat argentin. Elle est sans odeur ; sa saveur est d'abord nulle, puis amère. Elle est peu soluble dans l'eau froide, se dissout mieux dans l'eau bouillante et dans l'alcool, fort peu dans l'éther, et est insoluble dans les huiles grasses et les huiles essentielles. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur brun-rouge

en la décomposant. L'acide nitrique la transforme en une résine jaune sans produire de l'acide oxalique. Les acides et les alcalis dilués ne la dissolvent pas mieux que l'eau pure.

Fraxinine. — L'écorce de *Fraxinus excelsior* renferme un principe cristallin que KELLER avait pris pour un alcaloïde, ce qui a été contredit par BUCHNER et HERBERGER. Pour l'obtenir, on précipite l'extrait de cette écorce par de l'acétate de plomb basique ; on enlève l'excès de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré et on évapore le liquide. La fraxinine cristallise en prismes hexagones, déliés et inaltérables à l'air. Elle est fort soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther. Sa solution aqueuse est fort amère ; elle présente un reflet chatoyant, qui provient peut-être d'un mélange de polychrôme.

Tanguine.— Par un simple traitement avec de l'éther, HENRY le jeune et OLIVIER ont extrait des amandes du tanguin de Madagascar (*Tanghinia madagascariensis*), préalablement purifiées d'huile grasse à l'aide de la presse, un principe cristallin auquel ils ont donné le nom de *tanguine*. Cette substance cristallise dans l'alcool de 0,815 en paillettes diaphanes, brillantes, et qui s'effleurissent à l'air. Elle est soluble dans l'eau, fond par la chaleur, ne contient pas d'azote et n'exerce aucune action sur les couleurs végétales. Sa saveur est très mordicante et amère. Prise intérieurement, la tanguine agit comme poison.

Mélampyrine. — Elle a été extraite par HUENEFELDT du *Melampyrum nemorosum*. On épuise par de l'eau bouillante la plante sèche et cueillie au commencement de la floraison. L'extrait, évaporé à consistance de miel, dépose, par le repos, la mélampyrine à l'état cristallin. On en obtient une nouvelle portion en précipitant l'eau-mère par un sel de plomb, faisant bouillir avec du carbonate de plomb le liquide filtré et précipitant le plomb par l'hydrogène sulfuré. Elle forme des prismes incolores, limpides, sans odeur ni saveur. Elle est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Elle est entièrement neutre, ne renferme pas d'azote et n'est pas précipitée par les sels de plomb ni par les autres sels métalliques.

Méconine. — COUERBE l'a découverte, en 1832, dans l'opium, et lui assigne la composition $C_5 H_5 O_2$. On l'obtient en épuisant

l'opium avec de l'eau, évaporant l'extrait jusqu'à 8° B. et ajoutant de l'ammonique faible, tant qu'il se produit un précipité. On lave ce dernier avec de l'eau, puis on réunit toutes les liqueurs ammoniacales pour les évaporer à consistance de sirop, et on les abandonne pendant quinze jours ou trois semaines dans un endroit frais. La méconine cristallise alors, mélangée avec des méconates et d'autres impuretés. On exprime les cristaux entre du papier buvard, on les dissout dans l'alcool bouillant de 36° B., et on chasse enfin l'alcool jusqu'au tiers. La méconine se précipite alors par le refroidissement ; les eaux-mères en donnent une nouvelle portion. On purifie les cristaux en les exprimant une seconde fois et en les jetant dans l'eau bouillante ; ils fondent alors et finissent par se dissoudre. Il faut employer assez d'eau pour que le tout se dissolve par l'ébullition, décolorer le liquide avec du charbon animal, et filtrer. On purifie par des cristallisations dans l'éther la méconine qui se précipite dans le liquide refroidi.

On peut extraire la méconine qui adhère à la morphine brute en traitant le précipité avec de l'éther ; celui-ci dissout la méconine, ainsi que la narcotine. On évapore ensuite l'extrait éthéré, et on traite le résidu par de l'eau bouillante et du charbon animal ; de cette manière, on le purifie de narcotine et de matière colorante.

La méconine cristallise en prismes blancs, hexagones et terminés par un biseau ; elle est sans odeur, d'une saveur d'abord nulle, puis âcre et mordicante ; elle n'a aucune action sur les couleurs végétales. Elle fond à 90° et distille à 155°, sans se décomposer ; elle se concrète, par le refroidissement, en une masse blanche, semblable à un corps gras ; au contact de l'air, elle brûle avec une flamme lumineuse. Elle exige, pour se dissoudre, 266 parties d'eau froide et un peu plus de 18 parties d'eau bouillante ; à chaud, elle devient d'abord fluide comme une huile. Elle est bien plus soluble encore dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles. Sa solution aqueuse est précipitée par l'acétate de plomb basique. Les alcalis fixes la dissolvent également ; il en est de même de l'acide hydrochlorique et de l'acide acétique ; l'ammoniaque toutefois ne la dissout pas.

L'acide sulfurique, mélangé de la moitié de son poids d'eau, dissout la méconine sans se colorer ; la solution prend par l'échauffement une teinte vert foncé, que l'alcool fait tourner au rose ; mais elle redevient verte par l'évaporation. L'eau en précipite des flocons bruns, en communiquant au liquide une teinte rouge qui redevient verte par la concentration. L'ammoniaque rend la couleur rouge encore plus vive. La substance brune, précipitée par l'eau, se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur verte, dans l'alcool et dans l'éther avec une teinte rose foncé. Les sels de plomb et d'étain, ainsi que l'alun, ajoutés à la solution alcoolique, en précipitent de belles laques.

L'acide nitrique convertit la méconine en *acide nitro-méconique* ou *nitro-méconine*, et le chlore la transforme en *acide mechloïque*.

Ce dernier corps, selon COUERBE, renferme C_{14} H_{14} O_{10}. Lorsqu'on traite de la méconine fondue par du chlore gazeux, on obtient une masse rouge de sang qui se concrète, par le refroidissement, en aiguilles jaune rougeâtre, presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, et très solubles dans l'alcool bouillant. Par l'évaporation spontanée, ce dernier dépose le nouveau produit à l'état de cristaux blancs et grenus, mélangés d'une matière résineuse, jaune et gluante, que l'on peut enlever au moyen de l'éther. Les cristaux incolores fondent à 125°, se volatilisent à 190° ou 192° en se décomposant partiellement, et se condensent à l'état de gouttelettes jaunes qui cristallisent par le refroidissement. Ils renferment 5,43 pour cent de chlore, que l'on peut enlever au moyen de l'oxide d'argent ou avec de la potasse. Ces cristaux, dissous dans une lessive de potasse bouillante et saturés par de l'acide nitrique, donnent de l'acide méchloïque à l'état de lamelles blanches et nacrées ou de prismes hexagones et raccourcis, fusibles à 160° et sublimables à 165°. On obtient également cet acide en traitant la dissolution alcoolique des cristaux chlorés par de l'oxide d'argent et évaporant le liquide filtré. Il réagit fort acide, et se dissout dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Sa dissolution est précipitée par les sels de plomb et de cuivre. L'acide sulfurique et l'acide hydrochlori-

que ne décomposent pas l'acide méchloïque, mais l'acide nitrique l'altère.

La matière résineuse qui accompagne les cristaux chlorés, et que l'on obtient en ajoutant de l'eau aux eaux-mères, donne à l'analyse, tout le chlore en ayant été séparé au moyen d'une solution bouillante de carbonate de soude, 47,3 carbone, 3,7 hydrogène et 48,0 oxigène. (COUERBE.)

On obtient la *nitro-méconine* en dissolvant la méconine dans l'acide nitrique concentré; cet acide la dissout en prenant une teinte jaune doré; l'eau précipite la solution. Lorsqu'on l'évapore, il reste une masse jaune et cristalline qui se dépose de l'eau bouillante en cristaux jaunes et réguliers. Leur dissolution dans l'eau et dans l'alcool est jaune et réagit acide; celle dans l'éther est incolore; quelques gouttes d'éther suffisent pour décolorer les solutions dans les premiers véhicules. Les cristaux fondent à 150°, se subliment en partie à 190°, en répandant l'odeur des amandes amères. Les acides concentrés dissolvent la nitro-méconine sans l'altérer; la teinte jaune des solutions disparaît quand on les étend d'eau, et la nitro-méconine cristallise alors en prismes blancs et brillants. Les alcalis la dissolvent aisément en se colorant d'un rouge intense. Les sels de fer précipitent sa solution aqueuse en jaune rougeâtre, les sels de cuivre en vert.

COUERBE, qui a découvert ce corps, y a trouvé 50,32 carbone, 3,94 hydrogène, 6,36 azote et 39,37 oxigène, nombres qu'il représente par $C_{20}\ H_{18}\ N_2\ O_{12}$. Cette formule pourrait s'exprimer par $C_{20}\ H_{18}\ O_7 + N_2\ O_5$ ou par $C_{20}\ H_{18}\ O_9 + N_2\ O_3$.

Cubébin.— Il a été trouvé dans les cubèbes (*Piper Cubeba*) par SOUBEIRAN et CAPITAINE. On épuise par de l'alcool la pulpe qui reste comme résidu dans la préparation de l'extrait éthéré des cubèbes, puis on traite la liqueur par une lessive de potasse. On lave le précipité avec un peu d'eau et on le purifie par quelques cristallisations dans l'alcool. Le cubébin est blanc, incolore, insipide, et se présente sous forme de petites aiguilles réunies par groupes. Dans le vide à 20°, il ne perd rien de son poids; il n'est point volatil. Il ne se dissout qu'en petite quantité dans l'alcool et dans l'eau froide. 100 parties d'alcool absolu dissolvent à 12° 1,31

parties de cubébin; l'alcool de 82° en dissout 0,70 parties, mais à la température de l'ébullition il en dissout assez pour que le tout se prenne en masse par le refroidissement. 100 parties d'éther dissolvent à 12° 3,75 parties de cubébin. Ce corps est également soluble dans l'acide acétique, les huiles grasses et les huiles essentielles. L'acide sulfurique concentré le colore en rouge. Il est neutre et ne paraît point former de combinaisons, de sorte qu'on n'a pas encore pu déterminer son équivalent. Il renferme 67,90 carbone, 5,64 hydrogène et 26,46 oxigène, nombres qui s'accordent sensiblement avec la formule C_{34} H_{34} O_{10}, d'après laquelle il devrait contenir 68,19 carbone, 6,56 hydrogène et 26,25 oxigène.

MONHEIM a décrit sous le nom de cubébin une matière vert jaunâtre, fusible à 24°, bouillant à 36° et volatile en partie. Cette matière a été trouvée par lui dans les cubèbes, mais ses propriétés ne s'accordent pas avec celles que SOUBEIRAN et CAPITAINE assignent à leur produit. Il est probable que le cubébin de MONHEIM n'est qu'un mélange de plusieurs matières impures.

Kaempféride. — Ce nom a été donné par BRANDES à une substance qu'il a extraite de la racine de galanga (*Amomum galanga*). Lorsqu'on épuise cette racine par de l'éther dans un appareil de déplacement, on obtient la nouvelle substance mélangée avec un corps brun, visqueux et aromatique, qu'on peut enlever en dissolvant le produit à plusieurs reprises dans l'alcool; la matière brune se sépare toujours la première par l'évaporation spontanée du liquide. Le kaempféride est sans odeur ni saveur, probablement blanc à l'état pur, ordinairement jaunâtre; il fond au dessus de 100°, se dissout dans 25 parties d'éther à 15°, est moins soluble dans l'alcool et à peine soluble dans l'eau. L'acide acétique le dissout à chaud; l'ammoniaque produit dans la dissolution un précipité qui se dissout dans un excès d'ammoniaque. L'acide sulfurique le colore en beau vert bleuâtre; la potasse caustique le dissout avec une couleur jaune; le carbonate de potasse le dissout avec effervescence. BRANDES y a trouvé 65,3 carbone, 4,3 hydrogène et 30,4 oxigène.

Olivile. — PELLETIER a extrait de la gomme d'olivier (*Olea europaea*) un principe cristallin en la dissolvant dans l'alcool

aqueux et faisant évaporer le liquide filtré. Au moyen de l'éther et par de nouvelles dissolutions dans l'alcool, on peut le purifier de la gomme. Il cristallise en aiguilles blanches, aplaties, et s'obtient quelquefois à l'état d'une poudre blanche et féculente. Il est inodore, possède une saveur âcre, à la fois douce, amère et légèrement aromatique, fond à 70° et prend par le refroidissement l'aspect de la corne; il se décompose à une température élevée sans donner d'ammoniaque. Il est peu soluble dans l'eau froide et se dissout dans 32 parties d'eau bouillante: la solution devient laiteuse par le refroidissement, sans déposer d'olivile; l'acétate de plomb en précipite des flocons.

L'olivile se dissout en toutes proportions dans l'alcool bouillant; il y est moins soluble à froid, et insoluble dans l'éther. Il se dissout aussi dans les alcalis et dans l'acide acétique concentré; il ne se dissout pas dans l'acide sulfurique étendu. L'acide nitrique le dissout avec une couleur rouge foncé; par l'échauffement du mélange, il se produit de l'acide oxalique ainsi qu'une substance amère. L'acide sulfurique concentré le charbonne.

Pelletier l'a trouvé composé de 63,84 carbone, 8,06 hydrogène et 28,10 oxigène, nombres qu'il exprime par la formule $C_6\ H_9\ O_2$.

Olivine ou *olivite*. — C'est une autre substance qu'on obtient, selon Landerer, en épuisant les feuilles de l'olivier par de l'eau acidulée, concentrant l'extrait et sursaturant par de l'ammoniaque. Il se produit alors un précipité vert jaunâtre qu'on dissout dans l'acide hydrochlorique et qu'on précipite par un alcali, après l'avoir décoloré au moyen du charbon animal. Le précipité, dissous dans l'alcool, donne par l'évaporation des cristaux incolores, amers, insolubles dans l'eau, et se dissolvant très bien dans les acides sans donner avec eux des combinaisons cristallisables. L'olivine fond par la chaleur et brunit en répandant des vapeurs aromatiques.

Amanitine. — Letellier donne ce nom au principe toxique renfermé dans certains agarics, tels que *Agaricus muscarius*, *A. bulbosus*, etc., et qui n'a pas encore été préparé à l'état de pureté. On chauffe le suc de ces champignons pour coaguler l'albumine; on précipite le liquide filtré par de l'acétate de plomb basique,

et, après avoir séparé du liquide l'excès de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré, on évapore à siccité. En reprenant le résidu par l'éther, puis par l'alcool, LETELLIER obtient enfin un résidu brun, non cristallisable, inodore, insipide, non décomposable par les acides et les alcalis étendus, insoluble dans l'eau et soluble dans l'éther ainsi que dans l'alcool absolu.

Outre les substances neutres dont nous venons de parler, on a extrait des plantes une foule d'autres matières amères ou insipides, mais dont l'existence est fort problématique, attendu que les recherches qui les concernent sont encore trop incomplètes. Voici les noms de ces matières :

Alcornine, dans la racine d'alcornoco, *Hedwigia virgilioides*. (BILTZ, FRENZEL.)

Alismine, dans l'*Alisma Plantago*. (JUCH.)

Arnicine, dans l'*Arnica montana*. (CHEVALLIER et LASSAIGNE.)

Asclépine, dans la racine d'*Asclepias gigantea*. (FAURE.)

Buénine, dans l'écorce de *Buena hexandra*. (BUCHNER.)

Canelline, dans la cannelle blanche, *Canella alba*. (PETROZ et ROBINET.)

Cascarilline, dans l'écorce de cascarille, *Croton Elateria*. (BRANDES.)

Cassiine, dans la casse, *Cassia fistula*. (CAVENTOU.)

Collettine, dans le *Collettia spinosa*. (REUSS.)

Coriarine, dans les feuilles de *Coriaria myrtifolia*. (PESCHIER, ESENBECK.)

Corticine, dans l'écorce du tremble, *Populus Tremula*. (BRACONNOT.)

Datiscine, dans le *Datisca cannabina*. (BRACONNOT.)

Diosmine, dans les feuilles de bouchu, *Diosma crenata*. (BRANDES.)

Evonymine, dans les fruits d'*Evonymus europaeus*. (RIEDERER.)

Fagine, dans les faînes de *Fagus sylvatica*. (BUCHNER et HERBERGER.)

Géranine, dans les géraniacées. (MUELLER.)

Granatine, dans les fruits non mûrs du grenadier, *Punica Granatum*. (LANDERER.)

Guacine, dans les feuilles de guaco. (FAURE.)

Hyssopine, dans l'hysope, *Hyssopus officinalis*. (TROMMSDORFF.)

Ligustrine, dans l'écorce de *Ligustrum vulgare L.* (POLEX.)

Linine, dans le *Linum catharticum*. (PAGENSTECHER.)

Primuline, dans la racine de primevère, *Primula veris*. (HUENEFELDT.)

Pyréthrine, dans la racine de pyrèthre, *Anthemis Pyrethrum*. (PARISEL.)

Rhamnine, dans la bourdaine, *Rhamnus frangula*. (GERBER.)

Scutellarine, dans le *Scutellaria lateriflora*. (CADET de GASSICOURT.)

Serpentarine, dans la racine de serpentaire, *Aristolochia Serpentaria*. (CHEVALLIER et LASSAIGNE.)

Spartiine, dans le *Spartium monospermum*.

Spigeline, dans la racine et les feuilles de *Spigelia anthelmia*. (FENEULLE.)

Taraxacine, dans le *Leontodon Taraxacum*. (POLEX.)

Tremelline, dans le *Tremella mensentherica*. (BRANDES.)

Zédoarine, dans le *Curcuma aromatica*. (TROMMSDORFF.)

MATIÈRES COLORANTES AZOTÉES

ET

CORPS CONGÉNÈRES.

Nous étudierons particulièrement dans ce chapitre les principes végétaux qui, sous l'influence de l'air ou de l'ammoniaque, donnent naissance aux matières colorantes connues sous le nom d'*orseille*, de *tournesol*, d'*indigo*, etc. A ces substances se rattachent plusieurs autres non colorées et dont l'histoire chimique offre quelques rapprochements qui permettent de l'exposer dans le même chapitre.

ORSEILLE.

Les matières colorantes qui se trouvent dans le commerce sous le nom d'orseille et de tournesol se préparent avec certains lichens auxquels on fait subir une espèce de putréfaction, en les mettant en présence de matières ammoniacales, ainsi que de substances qui favorisent l'oxidation ou la combustion lente des principes contenus dans ces lichens. Dans les établissements où l'on exploite ce genre d'industrie, on emploie généralement de l'urine, de la chaux, de l'alun et même de l'acide arsénieux.

On connaît plusieurs sortes d'orseille : celle *des Canaries* ou *des îles* est la plus estimée. On la prépare avec le *Roccella tinctoria*, lichen qui se rencontre assez fréquemment sur les récifs des Canaries, des Açores, de la Corse et de la Sardaigne. Les sortes plus communes, et entre autres l'*orseille de terre*, s'obtiennent avec le *Variolaria orcina*, le *V. dealbata*, le *Lecanora tartarea*, etc.

Dans la préparation de l'orseille, on enlève d'abord les parties terreuses qui se trouvent mêlées aux lichens, puis on les fait moudre pour les réduire en une bouillie très fine que l'on humecte avec de l'urine putréfiée. On abandonne ce mélange pendant plusieurs semaines au contact de l'air. Pour les sortes supérieures, on prend de l'urine distillée, ou tout simplement une dissolution de carbonate d'ammoniaque. Au bout de 25 à 30 jours, pendant lesquels on a eu soin d'humecter la bouillie, de temps à autre, avec de nouvelles portions d'ammoniaque, le produit est d'un pourpre foncé. Lorsqu'on emploie de l'urine, on ajoute en même temps de la chaux, afin de décomposer les sels ammoniacaux non volatils qu'elle renferme. Le produit forme une bouillie plus ou moins consistante, qui est ainsi versée dans le commerce.

Si au lieu d'exposer les lichens, et particulièrement le *Roccella tinctoria*, à l'action de l'ammoniaque seule, on y fait agir un mélange de carbonate de potasse et d'ammoniaque, sous l'influence de l'air, il se produit d'abord une couleur rouge qui finit par devenir entièrement bleue. C'est avec cette bouillie épaissie avec de la craie ou du plâtre qu'on prépare le *tournesol en pains*.

En Angleterre, on prépare avec le *Lecanora tartarea* une couleur semblable à l'orseille, et qui porte le nom de *cudbear*.

Nous allons maintenant passer en revue les divers principes que les chimistes ont trouvés dans les lichens dont nous venons de parler.

Lécanorine, orcine, érythrine.

ROBIQUET et HEEREN ont décrit sous les noms d'*orcine* et d'*érythrine* certains principes incolores du *Variolaria orcina*, du *Lichen Roccella* et du *Lecanora tartarea*; mais on ne sait encore rien de précis sur l'état sous lequel ces matières se trouvent dans les lichens, et de nouvelles recherches sont nécessaires pour qu'on puisse se prononcer à cet égard. Les nouvelles expériences de SCHUNCK font voir en effet que la question est encore loin d'être vidée.

Lécanorine. — Lorsqu'on épuise par de l'éther les lichens co-

lorants, surtout le *Variolaria lactea*, dans un appareil de déplacement, et qu'on évapore les extraits verdâtres, on obtient par le refroidissement du résidu une bouillie de petits cristaux légèrement colorés en vert, que l'on peut purifier en les lavant à froid sur un entonnoir, avec de l'éther, dissolvant dans l'alcool et faisant cristalliser de nouveau.

Ces cristaux, auxquels SCHUNCK donne le nom de *lécanorine*, sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles dans l'alcool bouillant, et fort solubles dans l'éther et l'acide acétique. Au contact des alcalis, ce corps éprouve une décomposition fort remarquable : ils le transforment à la température ordinaire et dans l'espace de quelques heures en acide carbonique et en une autre matière, identique par ses propriétés avec l'*orcine* de ROBIQUET. Cette décomposition s'effectue instantanément par l'ébullition du mélange.

La lécanorine est fort soluble dans les alcalis aqueux fixes, ainsi que dans l'ammoniaque; la solution, préparée récemment, donne avec les acides un précipité de lécanorine non altérée; mais lorsqu'elle a été abandonnée à elle-même pendant quelques heures, les acides y déterminent une effervescence d'acide carbonique, sans qu'il se forme de précipité, car l'orcine, produite dans cette réaction, est fort soluble dans l'eau.

Cette métamorphose de la lécanorine s'accomplit d'une manière très nette lorsqu'on sature de l'eau de baryte par de la lécanorine et qu'on fait bouillir la dissolution. Bientôt le mélange s'épaissit par l'effet d'un abondant dépôt de carbonate de baryte, et la partie liquide se trouve chargée d'orcine parfaitement pure, et que l'on peut obtenir cristallisée par l'évaporation.

La solution de la lécanorine dans l'alcool donne un précipité blanc avec l'acétate de plomb basique.

Longtemps bouillie avec de l'eau, la lécanorine finit par s'y dissoudre, et la solution ne renferme alors, outre l'orcine, aucun corps étranger.

Par la distillation sèche, elle se décompose également en acide carbonique et en orcine qui distille ; le résidu ne noircit que si l'échauffement est trop brusque.

Lorsqu'on mélange la lécanorine avec de l'ammoniaque

aqueuse et qu'on abandonne le liquide à l'air, il prend peu à peu une couleur pourpre très belle.

Les lichens examinés par SCHUNCK, et qui avaient été cueillis sur les basaltes du Vogelsberg, renferment encore deux autres substances cristallines, dont l'une présente entièrement les caractères de la *pseudo-érythrine* de HEEREN. Cette dernière se trouve, en petite quantité, mélangée à la lécanorine et peut en être séparée par l'eau bouillante. Elle s'extrait plus aisément encore, si l'on épuise les lichens par de l'alcool bouillant et que, après avoir chassé l'alcool de la dissolution, on traite le résidu à plusieurs reprises par de l'eau bouillante. La solution aqueuse dépose alors, par le refroidissement, de grosses lames ou des aiguilles aplaties et brillantes, qui se dissolvent aisément dans l'alcool, assez mal dans l'éther, et à peine dans l'eau froide. Au contact de l'ammoniaque, cette substance ne se transforme que fort lentement en une matière colorante rouge; elle se dissout aisément dans l'eau de baryte, et sa solution alcaline produit, par l'ébullition, un dépôt de carbonate de baryte. Elle a donné, à l'analyse, 61,68 carbone, 6,23 hydrogène et 32,09 oxigène, nombres qui s'accordent sensiblement avec la formule $C_{10}\ H_{12}\ O_4$.

Lorsqu'on épuise les lichens par l'alcool bouillant, après en avoir extrait toutes les matières solubles dans l'éther, on obtient une solution qui, refroidie, dépose une substance cristalline, souillée d'une matière colorante verdâtre, et que l'on obtient pure et incolore par des lavages à l'éther. Une nouvelle cristallisation dans l'alcool la donne sous forme d'aiguilles groupées en étoiles, douées, à l'état sec, d'un éclat soyeux. Cette substance rougit le tournesol, se dissout aisément dans les alcalis et en est reprécipitée, sans altération, par les acides; elle est insoluble dans l'éther et ne peut pas être fondue sans se décomposer.

Cette nouvelle substance a donné à l'analyse 61,68 — 62,15 carbone, 5,50 — 5,89 hydrogène et 32,82 — 31,97 oxigène. Elle diffère donc des corps précédents, autant par sa composition que par ses propriétés. Il paraît toutefois que ces différents produits, obtenus dans le traitement des lichens, varient suivant la température et suivant les solvants dont on fait usage, de sorte

qu'il est fort probable qu'ils sont les produits de la métamorphose d'un seul ou tout au plus de deux principes préexistants dans les lichens. Comme la lécanorine se décompose, par l'ébullition avec de l'eau, en acide carbonique et en orcine, il ne serait donc pas impossible qu'elle résultât aussi de l'action décomposante de l'alcool bouillant sur un autre principe.

Un lichen examiné par SCHUNCK, et qui, selon toute apparence, avait séjourné dans un lieu humide, ne lui a point donné de lécanorine; mais, à sa place, l'alcool en a extrait une substance cristallisée, se rapprochant entièrement, par ses caractères, de la substance acide dont nous venons de parler.

Orcine. — Une dissolution aqueuse de ce principe, concentrée à l'état sirupeux, le dépose, au bout de quelques jours, sous forme de gros prismes quadrangulaires et réguliers, toujours légèrement colorés en rouge jaunâtre. Il est soluble dans l'eau et l'alcool; sa solution aqueuse présente une saveur franchement sucrée; elle ne fermente pas au contact de la levure. Les cristaux ne s'altèrent point dans l'air exempt d'ammoniaque; chauffés à 100°, ils donnent de l'eau en se liquéfiant.

L'orcine anhydre distille à 287 ou 290° (DUMAS), sous la forme d'un sirop, sans laisser de résidu. Ce sirop attire l'humidité de l'air et se concrète peu à peu au contact de l'eau. Suivant DUMAS, la densité de la vapeur de l'orcine anhydre est de 5,7.

Aucune solution métallique, si ce n'est l'acétate de plomb basique, ne précipite les solutions d'orcine; le précipité formé par ce sel de plomb est blanc et donne, par l'hydrogène sulfuré, un liquide acide renfermant de l'acide acétique ainsi que de l'orcine pure.

La solution aqueuse de l'orcine, mélangée avec de la potasse ou avec un autre alcali fixe et soluble, brunit au contact de l'air en absorbant de l'oxigène.

Mélangée avec de l'ammoniaque et exposée à l'air, elle devient peu à peu d'un rouge de sang foncé; il se produit alors la combinaison ammoniacale d'un nouveau corps azoté, l'*orcéine*, renfermant de l'azote sous une forme autre que celle de l'ammoniaque. L'excédant d'ammoniaque maintient l'orcéine en dissolution;

l'acide acétique précipite ce corps à l'état d'une poudre rouge brun.

L'orcéine se dissout dans l'ammoniaque avec une couleur rouge de sang foncé, et dans les alcalis fixes avec une couleur rouge violet ; les acides l'en précipitent sans altération. Elle donne beaucoup d'ammoniaque par la distillation sèche, ainsi que par l'ébullition avec les alcalis.

Le sulfure d'ammonium fait disparaître la belle couleur rouge de la solution ammoniacale et la transforme en brun jaunâtre ; il colore en brun noir la dissolution de l'orcéine dans la potasse caustique. Au contact de l'air, la couleur rouge reparaît dans les deux solutions.

Le nitrate d'argent et les sels de plomb occasionnent dans la solution ammoniacale de l'orcéine des précipités d'un rouge noirâtre foncé.

Quant au mode de formation de l'orcéine par l'orcine, Robiquet a démontré que cette matière colorante ne se produit pas par l'effet seul de l'ammoniaque, mais que sa production exige en outre la présence de l'eau et de l'air. Dans ces circonstances, l'orcine absorbe alors de l'oxigène et se transforme en orcéate d'ammoniaque, sans qu'il se forme d'autre produit, pas même de l'acide carbonique.

Composition de la lécanorine, de l'orcine et de l'orcéine. — Il est évident que la composition de l'orcine doit présenter une certaine corrélation avec la composition de la lécanorine ; car, nous l'avons vu, cette dernière se transforme, par les alcalis, en orcine, en dégageant tout simplement de l'acide carbonique, et probablement elle éprouve cette métamorphose encore dans d'autres circonstances.

Suivant les analyses de Dumas, de Will et de Schunck, l'orcine cristallisée renferme en centièmes :

	Dumas.		Will.	Schunck. (Orcine par la lécanorine.)
Carbone	57,73 —	58,35 —	58,454 —	58,98
Hydrogène	6,77 —	6,98 —	6,755 —	7,06
Oxigène	34,50 —	35,67 —	34,791 —	33,96

L'orcine anhydre renferme :

	DUMAS. Orc. distillée.		SCHUNCK. Orc. séchée à 100°.		ROBIQUET.
Carbone	67,78	—	67,26	—	68,574
Hydrogène	6,50	—	6,60	—	6,828
Oxigène	25,72	—	25,52	—	24,598

Ces nombres conduisent à deux formules, donnant l'une et l'autre, pour l'orcine anhydre, à peu près la même composition en centièmes, savoir :

1re formule.			2e formule.	
C_{16}	59,36	—	C_{18}	59,1
H_{22}	6,66	—	H_{24}	6,5
O_7	33,98	—	O_8	34,4

DUMAS, se fondant sur la composition d'un sel de plomb qui avait donné à l'analyse 79,60 — 80 — 80,34 pour cent d'oxide de plomb, admet les formules suivantes :

Orcine cristallisée	$C_{18}\ H_{26}\ O_8$
Orcine anhydre	$C_{18}\ H_{20}\ O_5$
Sel de plomb	$C_{18}\ H_{16}\ O_3 + 5\ Pb\ O$.

Ces formules se trouvent en contradiction avec les analyses faites par le même chimiste sur l'orcéine et l'orcéate d'argent. En effet, elles avaient donné :

	Orcéine.		Orcéate d'agent.
Carbone	55,9	—	24,6
Azote	7,9	—	3,5
Hydrogène	5,2	—	1,8
Oxigène	31,0	—	11,5
Oxide d'argent		—	58,6

L'azote et le carbone se trouvent dans l'orcéine dans le rapport de 2 : 16, et DUMAS interprète, d'après cela, la composition de la première par la formule $C_{16}\ N_2\ H_{18}\ O_7$, et celle du sel

d'argent par $C_{16} N_2 H_{16} O_6 + 2 AgO$. Ces deux composés renfermeraient donc moins de carbone que l'orcine, ce qui implique nécessairement un dégagement d'acide carbonique dans la transformation de l'orcine en orcéine. Or, nous avons déjà dit précédemment qu'il ne s'y dégage rien de semblable.

Que l'on compare maintenant les analyses précédentes avec la composition de la lécanorine, telle que Schunck l'a trouvée :

Carbone	60,25	—	60,54	—	60,76
Hydrogène	4,51	—	4,53	—	4,45
Oxigène	35,24	—	34,93	—	34,79

Deux formules s'accordent avec ces nombres : $C_{20} H_{18} O_9$ et $C_{18} H_{16} O_8$; mais il serait difficile, sans connaître le poids atomique de la lécanorine, de décider laquelle est la véritable, car elles donnent en centièmes :

C_{18}	60,43	—	C_{20}	60,16.
H_{16}	4,33	—	H_{18}	4,42.
O_8	35,24	—	O_9	35,42.

La dernière expliquerait très bien, en apparence, la formation de l'orcine d'après la formule adoptée pour ce corps par Dumas. En effet, si l'on retranche de la lécanorine les éléments de 2 atomes d'acide carbonique et qu'on y ajoute 3 atomes d'eau, on a la composition de l'orcine : $C_{20} H_{18} O_9 + 3 H_2 O - C_2 O_4 = C_{18} H_{24} O_8$.

Mais Schunck a prouvé, en déterminant la quantité d'acide carbonique dégagée dans la transformation de la lécanorine en orcine, que la lécanorine doit se représenter par $C_{18} H_{16} O_8$; en effet, plusieurs expériences concordantes ont mis hors de doute que le carbone de l'acide carbonique éliminé est au carbone de la lécanorine dans le rapport de 1 : 9, de sorte que, en somme, celle-ci ne peut guère renfermer plus de 18 atomes de carbone ; conséquemment l'orcine doit en contenir 16 atomes. Ainsi :

1 atome de lécanorine $C_{18} H_{16} O_8$

se décompose en :

2 atomes d'acide carbonique	C_2		O_4
et 1 atome d'orcine anhydre	C_{16}	H_{16}	O_4
	C_{18}	H_{16}	O_8

L'orcine anhydre s'unit à 3 atomes d'eau pour former 1 atome d'orcine cristallisée = $C_{16}\ H_{22}\ O_7$.

La formation de l'orcéine s'explique aisément d'après ces formules : 1 atome d'orcine cristallisée absorbe 5 atomes d'oxigène et 1 équivalent d'ammoniaque, pour former 1 atome d'orcéine et 5 atomes d'eau, comme l'indique l'équation suivante :

$$C_{16}\ H_{22}\ O_7 + 5\ O + N_2\ H_6 = C_{16}\ H_{18}\ O_7\ N_2 + 5\ H_2\ O.$$

Variolarine. — Suivant ROBIQUET, le *Variolaria dealbata*, traité directement par de l'alcool bouillant, donne une solution qui renferme de l'orcine toute formée : par le refroidissement, l'extrait dépose de fines aiguilles blanches, différant de l'orcine par leurs propriétés, et dont on obtient une plus grande quantité par l'évaporation du liquide. Ce corps n'agit pas sur les couleurs végétales ; il se dissout dans les alcalis aqueux sans former de matière rouge au contact de l'air. Il se décompose sans fondre par la distillation sèche, et produit alors un sublimé blanc et cristallin, en laissant beaucoup de charbon.

Lorsqu'on évapore à siccité l'extrait alcoolique du lichen et qu'on reprend le résidu par l'eau, celle-ci dissout l'orcine, et on obtient alors ce principe en évaporant la solution aqueuse à consistance de sirop. A l'aide du charbon, on décolore les cristaux qui s'y déposent.

L'extrait alcoolique du lichen, après avoir cédé à l'eau l'orcine qu'il renferme, laisse un résidu qui se dissout en grande partie dans l'éther avec une couleur verte. La solution éthérée donne, par l'évaporation, des aiguilles blanches baignées d'une eau-mère colorée. Ces cristaux ont reçu de ROBIQUET le nom de *variolarine.* On les purifie par des lavages à l'alcool et à l'éther ; ils se dissolvent assez bien dans ces deux liquides, fondent à une douce chaleur, et se volatilisent à une température élevée

sans laisser de résidu et en donnant une huile incolore, d'une odeur forte et agréable, ainsi qu'une substance cristalline qui ne paraît être que de la variolarine non altérée.

Ces deux substances observées par ROBIQUET ont beaucoup de ressemblance avec les principes décrits par SCHUNCK ; cependant il nous manque encore à cet égard des données assez certaines pour établir leur identité d'une manière définitive.

Erythrine et *pseudo-érythrine*. — HEEREN nomme ainsi deux principes qui, suivant lui, constituent en plus grande partie le *Parmelia Roccella* et le *Lecanora tartarea* et se transforment, au contact de l'air et de l'ammoniaque, en des matières colorantes rouges. Dans ces derniers temps, KANE a fait de ces deux substances l'objet d'un travail particulier, mais les recherches de ce chimiste sont loin, ce me semble, d'en éclaircir l'histoire. Voici du reste le résumé de ce travail.

Pour préparer l'érythrine, HEEREN épuise les lichens par de l'alcool chaud, non bouillant, mélange l'extrait avec deux fois son volume d'eau, fait bouillir, ajoute de la craie réduite en poudre fine jusqu'à ce que le précipité se rassemble en flocons, jette le mélange sur un filtre et laisse refroidir le liquide filtré. L'érythrine s'y dépose alors à l'état d'une poudre fine et brunâtre ; on la purifie en la dissolvant à chaud dans de l'alcool et décolorant par du charbon animal.

Si l'on épuise les lichens par de l'alcool bouillant et qu'on traite l'extrait comme précédemment, on obtient, en place de l'érythrine, un dépôt coloré de pseudo-érythrine qui, dissoute dans l'alcool bouillant et traitée par le charbon animal, cristallise en larges feuillets ou en aiguilles incolores. L'érythrine au contraire ne se présente qu'à l'état d'une poudre ténue, rougeâtre et à peine cristalline.

KANE donne à la pseudo-érythrine de HEEREN le nom d'*érythrine*, et à l'érythrine de ce chimiste celui d'*érythriline*. Après avoir traité le lichen par de l'alcool chaud, il a évaporé l'extrait à siccité et repris le résidu par l'eau bouillante. L'extrait aqueux lui a fourni, par le refroidissement, une masse de cristaux semblables à l'acide borique et identiques par leurs caractères à la pseudo-érythrine de HEEREN. Il ne le considère pas

comme un produit de décomposition de l'érythrine, mais il regarde cette dernière comme un mélange de plusieurs principes définis.

Ce qui ajoute encore à la confusion de ce sujet, c'est l'observation de KANE d'après laquelle la solution aqueuse et bouillante du résidu de l'extrait alcoolique donne quelquefois des cristaux d'érythrine (de pseudo-érythrine) en si grande quantité que le tout se prend en masse, tandis que d'autres fois on n'obtient que fort peu de cristaux, surtout lorsque l'ébullition avec l'eau a été maintenue pendant quelque temps. Il s'opère évidemment, dans ce dernier cas, une réaction par l'effet de la température élevée; du reste, KANE a remarqué que les cristaux une fois formés et bouillis de nouveau avec de l'eau disparaissent en majeure partie, ce qui est bien la preuve d'une décomposition. Mais KANE n'a pas examiné en quoi elle consiste.

Qu'on se rappelle maintenant que la lécanorine se décompose par l'ébullition en acide carbonique et en orcine : il est donc fort probable que l'érythrine subit une transformation analogue.

Nous allons décrire maintenant les méthodes employées par HEEREN et KANE pour l'extraction de ces principes. On verra qu'elles ne rendent pas compte de la forme sous laquelle les matières colorantes se trouvent dans les lichens.

Suivant HEEREN, on obtient l'érythrine le plus aisément, en épuisant les lichens par de l'ammoniaque liquide, précipitant la solution ammoniacale par du chlorure de calcium, séparant le dépôt, et précipitant de nouveau le liquide filtré par de l'acide hydrochlorique. Celui-ci précipite l'érythrine; on la purifie comme nous l'avons déjà indiqué.

KANE dissout dans la potasse diluée l'extrait alcoolique traité par l'eau bouillante, et précipite le liquide filtré par de l'acide hydrochlorique; ensuite il reprend le précipité, bien lavé, par de l'ammoniaque faible, mélange la dissolution avec du chlorure de calcium, filtre et précipite le liquide filtré par de l'acide hydrochlorique. Le nouveau précipité ainsi obtenu est l'érythriline de KANE; c'est une poudre jaune ou verdâtre, peu soluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis; par une ébullition prolongée avec de l'eau, elle donne une solution

amère et brune (*amer d'érythriline*). Elle se décompose à une température supérieure à 100°. La dissolution ammoniacale de ce corps donne un précipité verdâtre avec l'acétate de plomb.

La pseudo-érythrine de HEEREN (l'érythrine de KANE) cristallise en feuillets blancs et brillants, fusibles à 120°. Elle est à peine soluble dans l'eau froide, fort soluble dans l'eau chaude; sa solution aqueuse se colore à l'air. Chauffée dans une solution aqueuse et saturée, elle fond en une huile qui, une fois refroidie, se divise en lamelles par l'attouchement. Elle se dissout dans 5 parties d'alcool de 60 centièmes, de même elle se dissout dans l'éther et les liquides alcalins. Les solutions dans les alcalis brunissent à l'air; la solution ammoniacale acquiert peu à peu une teinte rouge de vin. La pseudo-érythrine se décompose par la distillation sèche; sa solution ammoniacale donne un précipité blanc avec les sels de plomb solubles.

L'érythrine préparée d'après le procédé de HEEREN fond au dessus de 100°; à la température de l'ébullition, elle se dissout dans 2,29 parties d'alcool de 89 centièmes, et à froid, dans 22 1/2 parties. Par l'ébullition avec de l'alcool elle se transforme en pseudo-érythrine. Elle se distingue des substances décrites par KANE par son insolubilité dans l'éther, ainsi que par sa solubilité dans l'eau bouillante (170 parties); elle se dissout dans les alcalis fixes et dans l'ammoniaque, et se dépose de cette dernière, par l'évaporation, à l'état cristallin. Sous l'influence prolongée de l'ammoniaque, elle se convertit en une substance amère qui devient peu à peu rouge (*amer d'érythrine*). Cette matière colorante s'obtient, suivant HEEREN, lorsqu'on abandonne à l'air, dans un lieu chaud, une dissolution d'érythrine dans l'ammoniaque très faible; le liquide jaunit déjà au bout de quelques minutes, et, après 24 heures, il est rouge comme du vin de Bourgogne. Si on l'évapore alors, jusqu'à ce qu'il commence à se troubler, et qu'on y ajoute ensuite du carbonate d'ammoniaque en poudre, il se produit un précipité châtain qui devient jaune par le frottement et acquiert un éclat métallique. D'autres sels, tels que le sel marin, le sel ammoniac, etc., produisent le même effet que le carbonate d'ammoniaque.

Cette matière brune n'est soluble ni dans l'eau ni dans l'ammo-

niaque, ce qui prouve qu'elle ne se trouve pas comme telle dans la solution d'où elle a été précipitée; elle se dissout aisément dans les alcalis fixes et caustiques avec une couleur pourpre. Dans l'alcool elle se dissout avec une teinte cramoisi foncé; la solution, évaporée à siccité, donne un résidu d'où l'ammoniaque extrait une matière colorante violette, en laissant une autre substance jaune. La matière violette reste, après l'évaporation de l'ammoniaque, à l'état d'une poudre rouge, peu soluble dans l'eau, fort soluble dans les alcalis avec une belle couleur violette; cette même matière est insoluble dans l'éther. L'hydrogène sulfuré décolore sa solution ammoniacale; par l'ébullition on en voit reparaître la couleur.

Lorsqu'on fait bouillir l'érythrine avec une solution de carbonate d'ammoniaque, elle se transforme rapidement dans la matière brune et amère dont nous venons de parler; celle-ci s'obtient, par l'évaporation, à l'état d'une masse brune, non cristalline, fort soluble dans l'eau et l'alcool. Sa couleur brune est accidentelle, car elle ne se présente pas lorsque l'amer d'érythrine a été préparé à l'abri complet de l'air.

L'amer d'érythrine ne renferme pas d'ammoniaque, et se transforme également au contact de l'air et de l'ammoniaque en une matière colorante rouge.

La pseudo-érythrine de HEEREN se distingue, d'après ce chimiste, de l'érythrine, en ce qu'elle ne donne pas comme celle-ci de l'amer d'érythrine; la pseudo-érythrine se transformerait donc en matière colorante rouge sans donner lieu à cette combinaison intermédiaire.

Contrairement aux observations de HEEREN, KANE prétend que la pseudo-érythrine, ou, comme il l'appelle, l'érythrine, se transforme directement en amer d'érythrine (*amarythrine*), lorsque sa solution aqueuse et chaude se trouve abandonnée à l'air; le produit présente, d'après lui, une saveur à la fois sucrée et amère.

Suivant HEEREN, l'amer d'érythrine se formerait sans le contact de l'air; suivant KANE, au contraire, il résulterait d'une absorption d'oxigène.

Selon KANE, l'amer d'érythrine, abandonné à l'air en solution

aqueuse, devient peu à peu cristallin ; il se produit ainsi un corps nouveau, la *télérythrine*.

Voici la composition des matières examinées par le chimiste anglais :

	Pseudo-érythrine de HEEREN, d'après l'analyse de J. L.		Erythrine de KANE.		Erythriline.		Télérythrine.	
Carbone	60,810	— 61,19	— 61,16	— 67,83	— 67,06	— 44,79	— 45,35	
Hydrogène	6,334	— 6,20	— 6,31	— 8,13	— 8,37	— 3,78	— 3,67	
Oxigène	32,856	— 32,61	— 32,53	— 24,04	— 24,57	— 51,43	— 50,98	

KANE interprète ces nombres par les formules suivantes :

Erythriline $C_{22}\ H_{32}\ O_{6}$
Erythrine $C_{22}\ H_{26}\ O_{9}$
Amarythrine $C_{22}\ H_{24}\ O_{14}$ (dans le sel de plomb).
Télérythrine $C_{22}\ H_{20}\ O_{19}$

Le traitement de l'extrait alcoolique ou ammoniacal des lichens par une solution de chlorure de calcium, d'après le procédé de HEEREN, a pour but d'en séparer une matière qui ressemble à un acide gras, et à laquelle ce chimiste a donné le nom d'*acide roccellique*. (Voir plus haut, p. 161.)

Alpha-orcéine et *béta-orcéine*. — L'orseille d'Angleterre renferme, suivant KANE, deux matières colorantes, auxquelles il donne le nom d'*alpha-orcéine* et de *béta-orcéine*. La béta-orcéine renferme $C_{18}\ H_{20}\ N_{2}\ O_{8}$; cette composition n'est donc pas la même que celle que DUMAS assigne à l'orcéine ; l'alpha-orcéine contient $C_{18}\ H_{20}\ N_{2}\ O_{5}$; ainsi ces deux matières ne différeraient entre elles que par la proportion d'oxigène. La béta-orcéine se sépare de sa solution aqueuse ou alcaline, à la manière des savons, lorsqu'on y ajoute du sel marin ou un autre sel.

Enfin KANE parle encore d'une troisième matière colorante, l'*acide érythroléique*, qui est huileuse, semi-fluide, rouge, insoluble dans l'eau, fort soluble dans les liquides alcalins. La formule $C_{26}\ H_{44}\ O_{8}$ s'accorde le mieux avec son analyse. Toutefois, comme la composition des principes incolores renfermés dans les lichens n'est pas encore très bien établie, cette expression ne peut pas être définitivement arrêtée.

Lorsqu'on dissout l'alpha-orcéine dans l'ammoniaque et qu'on place dans la solution, mise à l'abri de l'air, une lame de zinc métallique, elle se décolore complétement; en employant un excès d'ammoniaque, on obtient ainsi un précipité blanc, qui, exposé à l'air, devient violet et enfin pourpre. Ce précipité, séché dans le vide, a pour composition $C_{18} H_{20} N_2 O_6 + 3 Zn O + 4 aq.$ (KANE); la combinaison correspondante de la béta-orcéine renferme $C_{18} H_{20} N_2 O_8 + 3 Zn O + 4 aq.$

La béta-orcéine est décomposée par le chlore; la nouvelle combinaison renferme du chlore à la place d'une certaine quantité d'hydrogène.

KANE n'a trouvé d'orcine dans aucun des lichens examinés par lui.

TOURNESOL.

Nous avons déjà dit précédemment que le tournesol en pains se prépare avec certains lichens à peu près comme l'orseille. Il renferme, suivant KANE, quatre matières bien distinctes. Lorsqu'on le fait d'abord bouillir avec de l'eau et qu'on l'épuise ensuite avec de l'acide hydrochlorique, il reste un résidu rouge que l'on traite par l'alcool bouillant. La dissolution alcoolique donne, par l'évaporation, un résidu nouveau, d'où l'éther extrait l'*érythroléine* et l'*érythrolitmine*. L'érythroléine se sépare, par l'évaporation de l'éther, à l'état d'un liquide huileux; l'autre principe demeure en dissolution et s'obtient comme résidu quand on a chassé tout l'éther. L'extrait alcoolique traité par l'éther est d'un rouge-brun; l'ammoniaque versée sur le résidu s'empare de l'*azolitmine*, qui, traitée par un acide et évaporée, cède à ce dernier toute l'ammoniaque.

Le tournesol traité par l'eau bouillante lui cède une matière colorante bleue qui doit sa solubilité à l'ammoniaque qu'elle renferme. La dissolution aqueuse évaporée à siccité, reprise par l'acide hydrochlorique et lavée par l'alcool, laisse de la *spaniolitmine*.

L'érythroléine est semi-fluide à la température ordinaire, et se dissout aisément, avec une couleur rouge ou pourpre, dans l'é-

ther, l'alcool et les alcalis aqueux; elle est fort peu soluble dans l'eau et se décompose par la chaleur. Sa composition se représente par C_{26} H_{14} O_4 (KANE).

L'érythrolitmine est rouge, peu soluble dans l'eau, et plus soluble dans l'alcool; sa solution alcoolique, préparée à l'ébullition, la dépose, par le refroidissement, à l'état d'une poudre grenue et cristalline. Elle se dissout dans les alcalis avec une couleur bleue; avec l'ammoniaque elle forme une combinaison bleue et insoluble. Sa formule est égale à C_{26} H_{46} O_{16} (KANE).

L'azolitmine est insoluble dans l'eau et l'alcool, plus soluble dans les alcalis. C'est la matière principale du tournesol; elle renferme 49—50 pour cent de carbone, 5,35—5,52 d'hydrogène, ainsi que de l'azote qui n'a point été déterminé.

La spaniolitmine ne renferme pas d'azote; KANE exprime sa composition par C_{18} H_{14} O_{16}.

Le chlore décompose l'azolitmine et l'érythrolitmine, en produisant des combinaisons qui renferment du chlore à la place d'un certain nombre d'atomes d'hydrogène.

Lorsqu'on épuise, suivant A. GÉLIS, le tournesol en pains par une lessive alcaline faible, qu'on précipite l'extrait qui est d'un bleu foncé par de l'acétate de plomb, et qu'on décompose le précipité par de l'hydrogène sulfuré, on obtient un mélange de sulfure de plomb et de trois principes colorants, différant par leur solubilité dans l'alcool, l'éther et l'eau. On les sépare du sulfure de plomb en les traitant par de l'ammoniaque faible. La solution ammoniacale est bleue; lorsqu'on y ajoute de l'acide acétique, ils se déposent à l'état d'une poudre rouge très fine et exempte d'acide acétique.

Ce précipité, traité par l'éther, lui cède une matière jaune-orangé; le liquide éthéré donne, par l'évaporation, un résidu rouge, brillant, et dans lequel on remarque de fines aiguilles qui lui donnent un aspect velouté. L'alcool extrait de la poudre, préalablement épuisée par l'éther, une autre matière colorante, d'un rouge de sang, et qui possède, après la dessiccation, un éclat doré; elle constitue la partie essentielle du tournesol.

Enfin, après qu'on a traité la poudre par l'alcool, il reste un corps insoluble dans l'eau et qui donne de la cendre par la calci-

nation ; ce même corps se dissout dans les alcalis et produit avec eux, comme les matières précédentes, des combinaisons bleues. Ces trois substances fournissent, par la distillation sèche, des produits ammoniacaux.

Suivant PERETTI, la matière colorante du tournesol est rouge, et sa couleur bleue dépend de la présence de l'ammoniaque ; KANE partage cette opinion.

Les matières colorantes du tournesol et de l'orseille perdent leur couleur par l'effet des agents désoxigénants, tels que l'hydrogène sulfuré, le proto-chlorure d'étain, etc.; au contact de l'air, elles reprennent leur couleur.

PHLORIZÉINE.

STAS a décrit sous ce nom une matière colorante rouge qui se produit, à la manière du tournesol et de l'orseille, par l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque sur la phlorizine. (Voir tome I, p. 307.)

La meilleure méthode pour préparer la phlorizéine consiste à répandre de la phlorizine humide sur quelques capsules plates et à disposer celles-ci sous une cloche, dans laquelle se trouve placée la solution d'un sel ammoniacal et d'où l'on dégage l'ammoniaque à volonté en y jetant des fragments de potasse. Au bout de quelques jours de contact, la phlorizine est transformée en un sirop bleu foncé. On porte celui-ci dans le vide sur de l'acide sulfurique, afin d'en chasser l'excès d'ammoniaque ; on le dissout ensuite dans l'eau et on verse le liquide dans beaucoup d'alcool.

Le phlorizéate d'ammoniaque se précipite alors à l'état d'une belle poudre bleue. Après l'avoir épuisé par de l'alcool absolu, on le dissout dans fort peu d'eau et on y ajoute de l'alcool aiguisé par de l'acide acétique. Il ne faut pas en verser d'excès. Enfin on lave bien le précipité par de l'alcool absolu.

La phlorizéine renferme C_{42} H_{30} N_4 O_{26} ; elle se forme de la phlorizine en ce que celle-ci prend 2 atomes d'ammoniaque et 8 atomes d'oxigène, et cède 6 atomes d'eau.

Elle est rouge, solide, non cristallisable ; sa saveur est légèrement amère. Elle n'est point fusible et ne se volatilise pas sans

décomposition. L'eau bouillante la dissout avec une couleur rouge. L'alcool, l'esprit de bois et l'éther en dissolvent à peine des traces.

Le chlore la décompose instantanément. Les alcalis en font autant.

Le précipité formé dans le sirop bleu par l'alcool est la combinaison ammoniacale de la phlorizéine. Elle renferme 1 équivalent d'oxide d'ammonium. Elle est bleue, insoluble dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther ; par la chaleur elle perd de l'eau et de l'ammoniaque. Les acides précipitent la phlorizéine de la solution aqueuse de ce composé.

La phlorizéine se dissout dans les acides concentrés, l'acide nitrique excepté, avec une couleur rouge de sang. Les matières désoxidantes décolorent la phlorizéine; l'hydrogène sulfuré produit cet effet en déposant du soufre. Le protoxide d'étain dissous dans la potasse décolore également sa solution, mais elle reprend rapidement la teinte rouge en absorbant l'oxigène de l'air.

L'hydrate d'alumine se combine avec la phlorizine en produisant une laque bleue et en éliminant de l'ammoniaque.

Le nitrate d'argent et l'acétate de plomb basique précipitent sa combinaison ammoniacale avec une couleur bleue. Le phlorizéate d'argent est décomposé par l'eau; dans le sel de plomb, 1 atome d'oxide d'ammonium est remplacé par 1 atome d'oxide de plomb.

Nous avons déjà parlé (tome I, p. 304) des propriétés et du mode d'extraction de la phlorizine.

Stas a publié, dans ces derniers temps, un travail sur la phlorizine, mais les formules établies par ce chimiste pour elle et ses dérivés entraînent plusieurs suppositions peu vraisemblables ; c'est ce qui me les a fait rejeter. Je représente la phlorizine cristallisée par $C_{42} H_{46} O_{18} + 6\,aq.$; cette expression cadre fort bien avec toutes les analyses et se prête aisément à toutes les déductions.

Chauffée à 100°, la phlorizine perd 4 atomes d'eau. En précipitant sa solution, à la température de l'ébullition, par de l'acétate de plomb, on obtient un sel où les 6 atomes d'eau de la

phlorizine cristallisée se trouvent remplacés par 6 atomes d'oxide de plomb. Si l'on opère à une température basse, le produit renferme des quantités variables d'oxide de plomb.

Les acides sulfurique, phosphorique, hydrochlorique, hydriodique et oxalique dissolvent la phlorizine à froid, sans l'altérer ; par un contact prolongé, ainsi que par l'échauffement, elle se décompose en sucre de raisin et en *phlorétine*, substance qui se dépose à l'état cristallin. L'acide nitrique et l'acide chromique donnent naissance à d'autres produits de décomposition.

La *phlorétine*, formée par l'action des acides dilués sur la phlorizine, est blanche, cristalline, d'une saveur douceâtre, presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'éther, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'esprit de bois et l'acide acétique concentré. Elle cristallise de ces solutions à l'état de grains brillants. Elle ne perd d'eau pas même à 160° ; elle fond à 180° et se décompose par une chaleur plus élevée.

Les acides concentrés la dissolvent sans altération ; l'acide nitrique la transforme en un corps rouge, identique avec celui que ce même acide produit avec la phlorizine, et que nous allons décrire sous le nom d'*acide phlorétique.*

La phlorétine fond dans l'ammoniaque sèche, en absorbe 14 pour cent et se concrète de nouveau en une masse non cristalline, qui, exposée à l'air, dégage peu à peu son ammoniaque. Cette combinaison ammoniacale donne, avec les sels de plomb et d'argent, des précipités auxquels on n'a pas trouvé de composition constante.

La composition de la phlorétine s'exprime par $C_{30}\,H_{30}\,O_{10}$; en y ajoutant les éléments de 1 atome de sucre de raisin $C_{12}\,H_{28}\,O_{14}$, on a $C_{42}\,H_{58}\,O_{24}$, formule qui est celle de la phlorizine cristallisée.

L'acide phlorétique se produit, comme nous l'avons déjà dit, par l'action de l'acide nitrique concentré sur la phlorizine et la phlorétine. On le dissout dans un alcali, on l'en précipite par un acide et on le lave convenablement. Il est couleur de puce, non cristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois et les alcalis. Il est insoluble aussi dans les acides

étendus. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une couleur rouge de sang; l'acide nitrique concentré le transforme peu à peu, dit-on, en acide oxalique et acide nitro-picrique.

A 150° il se décompose en développant du bioxide d'azote. Sa composition se représente, selon toute probabilité, par C_{30} H_{24} N_2 O_{18} ou par C_{24} H_{18} N_2 O_{12}; de nouvelles recherches décideront laquelle de ces deux formules il faudra choisir.

INDIGO.

Indigo du commerce.

L'indigo est connu depuis fort longtemps; déjà les Grecs, les Romains et les anciens habitants de l'Inde le connaissaient, mais ce n'est que depuis le XVIe siècle qu'on en fait usage en Europe.

Planner, Chevreul, et, dans ces derniers temps, Runge, W. Crum, J. L., Berzélius et Dumas l'ont étudié en 1827; J. L. et Berzélius ont, les premiers, séparé l'indigo à l'état de pureté.

Plusieurs plantes fournissent ce produit; on remarque surtout à cet égard le genre *Indigofera* (*tinctoria*, *Anil*, *argentea*, etc.), le *Nerium* (*Wrighlia*) *tinctoria*, le *Pastel* (*Isatis tinctoria*), le *Pergularia tinctoria*, *Gymnema tingens*, *Polygonum tinctorium*, *Tephrosia* (*Galega*) *tinctoria*, *Amorpha fructicosa*. Beaucoup d'autres plantes méritent d'être examinées sur la présence de l'indigo. (Voir, sur une nouvelle espèce d'indigo, dans *Magaz. f. Pharm.*, t. 34, p. 21.)

Les plantes indigofères renferment ce corps à l'état d'indigo blanc, qu'on parvient à extraire des feuilles au moyen de l'alcool, de l'éther ou de l'eau. Il est fort probable qu'il se trouve, dans le suc de ces plantes, en combinaison avec un alcali, peut-être avec de l'ammoniaque, et que c'est à cet état de combinaison qu'il doit sa solubilité dans l'eau. Sous ce rapport, l'indigo se comporterait donc comme la plupart des principes végétaux azotés qui se colorent au contact de l'air en perdant leur solubilité.

Dans l'Amérique du Nord on délaie dans l'eau tiède les feuilles des indigofères desséchées; lorsque ce sont des feuilles de nérium, on les maintient pendant deux heures dans l'eau bouillante,

jusqu'à ce que le liquide ait pris une teinte verte. On abandonne cet extrait à l'air, et alors l'indigo blanc qu'il renferme en dissolution se dépose bientôt comme indigo bleu.

Les feuilles servant à cette préparation sont cueillies à l'état vert et desséchées ; on tient à ce qu'elles ne soient pas tachetées après la dessiccation, et qu'elles se broient aisément entre les doigts. La belle couleur verte des feuilles se trouve complétement changée au bout d'un mois, et est alors d'un gris métallique ; avant d'avoir subi cette métamorphose, elles ne cèdent point à l'eau de matière colorante ; mais aussi, passé l'époque convenable pour l'extraction, le principe soluble dans l'eau diminue. La dessiccation des feuilles a cet avantage, qu'elle dispense de mettre en fabrication toutes les feuilles mûres et que la fermentation se trouve ainsi remplacée par une manipulation simple et prompte.

Aux Indes orientales, ainsi qu'aux Antilles, l'extraction de l'indigo se fait par un procédé différent de celui dont nous venons de parler. On met les plantes, coupées à l'époque de la floraison, et encore vertes ou à moitié desséchées, dans des cuves en bois, et on les recouvre d'eau ; au bout de quelques heures, il s'y établit une fermentation, par suite de laquelle tout l'indigo passe à l'état soluble, en dégageant beaucoup d'ammoniaque et d'acide carbonique. Dès que la liqueur se couvre de pellicules bleues et irisées, on la fait écouler dans une autre cuve placée au dessous de la première ; on l'agite, quelquefois après y avoir ajouté de l'eau de chaux, jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte bleu-verdâtre et qu'elle dépose de l'indigo à l'état d'une poudre grenue. On lave le produit, après qu'il s'est complétement séparé, et on le dessèche.

Les feuilles de nérium et de pastel sont soumises, en Europe et dans les Indes orientales, à un traitement semblable au précédent ; on lessive l'indigo du pastel avec de l'acide hydrochlorique, pour lui donner la qualité de l'indigo des indigofères.

L'indigo du commerce se présente à l'état d'une poudre bleu foncé, quelquefois si légère et si peu cohérente qu'elle surnage l'eau, et qui prend de l'éclat métallique par le frottement. Il est sans saveur ni odeur, insoluble dans l'eau, presque inso-

luble dans l'alcool, l'éther, les acides aqueux et les alcalis. Il n'est jamais pur et renferme toujours des quantités plus ou moins fortes de substances étrangères.

On le purifie en le traitant par de l'alcool, de l'acide hydrochlorique et de l'eau, jusqu'à ce que ces liquides n'en extraient plus rien; suivant BERZÉLIUS, on le traite par des acides aqueux, de l'eau, de la potasse concentrée, et de l'alcool bouillant.

Suivant le même chimiste, l'indigo ordinaire renferme les matières suivantes :

1° *Une espèce de gluten* (Indigpflanzenleim). On l'obtient en traitant l'indigo d'abord par de l'acide sulfurique dilué, puis par de l'eau bouillante, filtrant le mélange tout chaud, saturant par du carbonate de chaux, évaporant à siccité le liquide filtré, reprenant le résidu par l'alcool, et évaporant de nouveau. Il reste ainsi une masse qui ressemble à la gliadine et à l'osmazome, mais qui n'est pas gluante et se dissout assez facilement dans l'eau.

2° *Un principe colorant brun* (brun d'indigo, Indigbraun). On l'extrait de l'indigo, préalablement traité par les acides et par l'eau, en le chauffant doucement avec de la potasse concentrée, filtrant la masse gélatineuse sans laver, ajoutant au liquide filtré et brun un léger excès d'acide sulfurique, et décomposant par du carbonate de baryte le précipité gélatineux, après l'avoir lavé avec de l'eau. Une partie de ce précipité s'unit alors à la baryte, tandis qu'une autre portion reste en dissolution dans l'eau. Enfin, en dernier lieu, on évapore cette solution. Le principe brun reste à l'état d'un vernis brun foncé et brillant. Il se combine avec les acides en produisant des composés peu solubles. Les alcalis caustiques et purs le dissolvent aisément; les solutions sont d'un brun extrêmement foncé, et n'ont aucune réaction alcaline lorsqu'elles sont complétement saturées; évaporées à siccité, elles présentent en partie une texture cristalline. On voit que ce principe brun ressemble à l'acide ulmique et à l'acide apocrénique.

3° *Un principe colorant rouge* (rouge d'indigo, Indigroth). On épuise l'indigo par de l'alcool bouillant, après l'avoir traité par les acides étendus, l'eau et les alcalis. Lorsqu'on chasse

ensuite l'alcool par la distillation, le principe rouge se précipite ; on évapore le liquide filtré, on le dissout dans l'eau, et on ajoute de l'acide acétique ; celui-ci en précipite le reste. C'est une poudre brun-noir, quelquefois brillante, insoluble dans l'eau, les acides aqueux et dilués et les alcalis, peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther ; les solutions sont d'un beau rouge foncé. L'acide sulfurique concentré dissout ce principe avec une couleur jaune. Lorsqu'on le chauffe dans le vide, il se sublime d'abord des aiguilles incolores (*rouge d'indigo désoxidé*, desoxidirtes Indigroth), que l'acide nitrique convertit de nouveau en indigo rouge.

4° *Indigo bleu* ou *bleu d'indigo*. Ce corps reste après l'extraction des trois autres principes ; on le purifie à l'aide d'un mélange de chaux ou de potasse et de proto-sulfate de fer ; ensuite on le précipite par des acides à l'état d'indigo blanc, substance qu'on abandonne humide au contact de l'air, jusqu'à ce qu'elle soit redevenue entièrement bleue.

Cuves d'indigo.

On désigne sous le nom de *cuves d'indigo* les dissolutions de l'indigo blanc dans des liquides alcalins, préparées au moyen de l'indigo du commerce pour la teinture en bleu. On distingue la *cuve à chaud* et la *cuve à froid*.

a) *Cuve à chaud*. — Avant que l'indigo fût connu en Europe, la teinture en bleu des étoffes de laine se faisait, en Flandre et en Angleterre, au moyen du pastel. Cette plante renferme, à l'état vert, 1/4 pour cent d'indigo ; à l'état sec, un peu moins de 2 pour cent. On abandonnait les feuilles fermentées, ou simplement desséchées, avec de l'eau chaude (à 60 ou 70°), après y avoir ajouté de la chaux, du carbonate de potasse, du son et de la garance ; l'indigo devenait ainsi soluble par l'effet de la fermentation de ce mélange. Ce procédé, qui porte le nom de *cuve de pastel*, a été conservé depuis l'introduction de l'indigo, et l'on s'en sert pour renforcer les cuves d'indigo.

Voici les proportions qu'on emploie aujourd'hui : on maintient pendant quelques heures, à une température de 90°, 4 parties d'indigo réduit en poudre fine, 50 parties de pastel, 2 parties de

garance et 2 parties de carbonate de potasse, avec 2,000 parties d'eau, le tout étant placé dans une chaudière en fonte. Ensuite on y ajoute, par petites portions et à de grands intervalles, 1 1/3 de chaux récemment éteinte, et l'on abandonne le mélange. Bientôt le pastel éprouve une décomposition et toute la masse fermente. Par suite de cette altération, l'indigo bleu perd de l'oxigène qui se fixe sur les autres matières organiques; il se produit ainsi de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'acide carbonique, qui neutralisent l'alcali.

L'addition de la chaux a pour but de ramener le bicarbonate de potasse à l'état d'hydrate de potasse, de manière à maintenir l'indigo blanc en dissolution; la chaux sert en outre à précipiter le brun d'indigo que la potasse extrait de l'indigo. Si l'on n'emploie pas de chaux, la teinte des étoffes est d'un bleu sale. Lorsqu'on prend un excès de chaux, une partie, ou même la totalité de l'indigo, se précipite à l'état d'une combinaison basique jaune et insoluble.

Dès que la fermentation s'est établie dans le mélange, il s'en développe des bulles de gaz, et le liquide se couvre d'écume. Cette écume a une couleur bleue et irisée; on l'appelle la *fleur de la cuve.* Il se dégage en même temps du carbonate d'ammoniaque, qui, ramené par la chaux à l'état caustique, contribue à maintenir en dissolution l'indigo réduit.

La liqueur de la cuve possède une couleur jaune foncé, elle verdit à l'air, et devient peu à peu bleue en précipitant de l'indigo. Lorsqu'on veut teindre une étoffe, on la maintient pendant quelque temps dans cette liqueur, puis on la dessèche à l'air; ensuite on la plonge de nouveau dans le bain, on la reporte à l'air, et on répète alternativement l'immersion dans la cuve et l'exposition à l'air libre, jusqu'à ce que l'étoffe, séchée et lavée dans une lessive faible, conserve la nuance voulue.

L'indigo se dépose sur les fibres de la laine sans se combiner chimiquement avec elles; aussi lorsqu'on bat longtemps l'étoffe, quand elle est sèche, la couleur s'en détache et tombe comme de la poussière.

La liqueur de la cuve conserve la propriété de réduire l'indigo, tant qu'elle renferme encore une matière oxidable. On

peut se servir pendant cinq ou six mois de la même cuve, si l'on a soin de remplacer peu à peu le son, la garance, ou en général les matières oxidables, ainsi que l'indigo bleu. Par l'emploi d'un excès de chaux, le pouvoir tinctorial de la cuve diminue; il se produit alors une pellicule de carbonate de chaux, et la fleur de la cuve devient d'un bleu pâle. On peut remédier à cet inconvénient en y ajoutant du carbonate d'ammoniaque.

Lorsque la putréfaction du pastel, favorisée par une température un peu élevée, s'effectue trop rapidement, l'indigo ne se réduit pas ou ne se réduit qu'en partie; on ajoute alors à la cuve du miel ou du sucre de fécule, ainsi que de la chaux et du carbonate de potasse, de manière à neutraliser cet effet. En général on peut dire que l'emploi du sucre de fécule, en place du pastel, présente beaucoup d'avantages; le miel serait un peu trop cher; la dissolution de l'indigo s'opère promptement et en très peu de temps dans un mélange de chaux, de carbonate de potasse et de sucre de fécule.

Cette *cuve au sucre* est fort avantageuse, en ce qu'on peut, au moyen d'acide hydrochlorique dilué, aisément extraire tout l'indigo qui s'est précipité avec le dépôt de la cuve. Un poids de sucre de fécule égal au poids de l'indigo, et même quelquefois moins, suffit pour effectuer la réduction.

Dans la *cuve d'inde* ou *cuve à potasse*, on réduit l'indigo en le mettant en contact avec un mélange de garance, de son et de carbonate de potasse. On emploie, pour 12 livres d'indigo, 120 pieds cubes d'eau, 86 livres de garance, 86 livres de son et 48 livres de potasse; on ajoute la moitié de la potasse au commencement, un quart après 36 heures, et le dernier quart au bout de 36 heures.

La *cuve à orpiment* est à peu près comme la précédente. On prend une partie d'indigo, 2 parties de carbonate de potasse, 175 parties d'eau, 1 partie de chaux et 1 partie d'orpiment. La réduction se fait aux dépens du sulfure de potassium et de l'acide arsénieux produits par le mélange. Il faut encore ranger ici la *cuve à urine* dont quelques teinturiers font usage.

b) Cuve à froid. — On l'appelle aussi *cuve au vitriol*. On la prépare en faisant digérer ensemble, à la température ordinaire,

1 partie d'indigo réduit en poudre fine, 2 parties de protosulfate de fer exempt de cuivre, 3 parties d'hydrate de chaux et 150 à 200 parties d'eau. Lorsqu'on emploie cette cuve, il convient d'en précipiter la chaux libre par une addition de sesquicarbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque, car elle empêche la combinaison de la matière colorante avec le tissu.

On appelle *bleus de Saxe* ou *de composition* les bleus obtenus au moyen d'une dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique. Un Saxon, nommé Barth, est le premier qui ait employé la dissolution de l'indigo dans cet acide pour teindre les étoffes en bleu. Pour préparer cette dissolution, on introduit, par petites portions, l'indigo bien pulvérisé dans 4 à 6 parties d'acide sulfurique fumant, en évitant l'échauffement de la masse. On verse ensuite le liquide dans 30 à 50 fois son volume d'eau, et on échauffe la laine dans ce bain. La plus belle nuance s'obtient avec une dissolution aqueuse de sulfindigotate de potasse, aiguisée par de l'acide sulfurique.

Le meilleur moyen de déterminer la quantité d'indigo pur renfermé dans le produit du commerce consiste à en traiter un poids donné successivement par de l'eau, de l'acide hydrochlorique, de la potasse caustique, et enfin par de l'alcool; le résidu exprime la quantité d'indigo pur. D'autres épreuves, comme l'*épreuve par le chlore, par la réduction*, ne donnent que des résultats approximatifs.

Indigo bleu ou *indigotine*.

Formule : $C_{16} H_{10} N_2 O_2$ (W. Crum, Dumas, Erdmann, Laurent).

Pour préparer ce principe à l'état de pureté, on réduit l'indigo du commerce en poudre fine, et on l'abandonne, pendant plusieurs jours, dans un vase fermant convenablement, avec un mélange de protosulfate de fer, de chaux et d'eau. Il convient d'employer 5 parties d'indigo, 10 parties de sel de fer, 15 parties de chaux et 60 parties d'eau. Ensuite on décante le liquide clair au moyen d'un siphon, on y ajoute de l'acide hydrochlorique étendu, puis on lave le précipité d'abord avec de

l'eau pure, et à la fin avec de l'alcool bouillant, jusqu'à ce que ce liquide passe incolore ou bleuâtre.

On peut, au lieu de prendre un mélange de chaux et de vitriol vert, employer avec plus d'avantage une lessive faible de soude (1 partie de soude pour 20 parties d'eau), dans laquelle on dissout un poids de sucre de fécule égal au poids de la soude.

L'indigo pur, se présente à l'état d'une poudre bleu-foncé qui prend un éclat métallique et cuivré par le frottement avec un corps poli. Il est complétement insoluble dans l'eau, l'alcool, les huiles grasses, les huiles essentielles, l'acide hydrochlorique et les alcalis étendus.

Projeté en petite quantité sur une lame de platine chauffée au rouge sombre, l'indigo se volatilise en répandant des vapeurs pourprées et sans laisser de résidu. Lorsqu'on en chauffe de plus grandes masses, les vapeurs se condensent à la surface de la poudre sous forme d'aiguilles ou de prismes droits à base rhombe et d'un bleu foncé. Ce réseau de cristaux s'enlève aisément de dessus les parties carbonisées qu'il recouvre.

Soumis à la distillation sèche, l'indigo fournit, outre un sublimé de substance non altérée, du carbonate et de l'hydrocyanate d'ammoniaque, une huile empyreumatique et fétide, une résine, une matière extractive brune, une substance noire insoluble dans l'alcool, et de l'aniline; il laisse un charbon poreux et brillant.

L'indigo déflagre avec le nitre ainsi qu'avec le chlorate de potasse, en donnant une flamme blanche très belle, entremêlée de rouge et de violet. Cette flamme est verte lorsqu'on ajoute du soufre au mélange.

L'acide sulfurique concentré dissout l'indigo avec une couleur bleu foncé. Avec l'acide sulfurique anhydre, ce corps produit une combinaison d'un rouge-pourpré et qui se dissout dans l'eau sans s'échauffer et avec une couleur bleue.

L'acide nitrique, l'acide chlorique, l'acide chromique, le chlore et le brôme colorent l'indigo en jaune et produisent une série de produits de décomposition qui se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool avec une couleur jaune.

Une lessive concentrée de potasse attaque également l'indigo.

Lorsqu'on met l'indigo en contact avec des matières désoxidantes, avec des substances putréfiées ou avec du protoxide de fer, de manganèse et d'étain, en présence d'un alcali soluble, il perd sa couleur bleue et se dissout complétement dans le liquide alcalin. Il éprouve la même transformation par une dissolution alcaline de sucre de raisin; dans ce dernier cas, après avoir précipité l'indigo par de l'acide hydrochlorique, on trouve dans le liquide acide une certaine quantité d'acide formique. L'acide hydrochlorique précipite de *l'indigo blanc.*

Indigo blanc.

Formule : $C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_2$.

Synonymes : *indigogène*, *indigo désoxigéné*, *indigo réduit.*

L'indigo blanc se prépare d'après le même procédé que l'indigo bleu, avec la différence toutefois qu'il faut avoir soin de préserver du contact de l'air la liqueur alcaline, pendant qu'on la précipite par de l'acide hydrochlorique. On lave rapidement le précipité, recueilli dans un filtre, par de l'eau bouillie et froide, ou au commencement avec un peu d'acide sulfureux étendu; puis on place la matière, encore humide et avec son filtre, sur une brique que l'on transporte dans le vide sur de l'acide sulfurique. On obtient ainsi une masse compacte, bleue à l'extérieur, grise ou d'un gris bleuâtre intérieurement; la partie intérieure constitue l'indigo blanc; on en sépare les parties bleues en la râclant.

L'indigo blanc récemment précipité forme des flocons épais, d'un blanc sale, qui offrent de l'éclat et une texture cristalline lorsque la lumière solaire les frappe. Il est inodore et insipide, sans action sur les couleurs végétales, insoluble dans l'eau et les acides étendus, fort soluble dans les liquides alcalins sans les neutraliser. Il se dissout dans l'alcool et l'éther, avec une couleur jaune.

Récemment précipité et exposé à l'air, l'indigo blanc se colore fort rapidement, et dans toute sa masse, d'un bleu pourpre. Cette altération est moins prompte à l'état sec, toutefois elle est complète au bout de quelques jours. Toutes les solutions de l'indigo blanc déposent, au contact de l'air, de l'indigo bleu sous forme pulvérulente.

Les dissolutions de l'indigo blanc dans les hydrates des alcalis et des terres sont jaunes; les solutions métalliques en sont précipitées; les précipités, lorsqu'ils sont incolores, bleuissent à l'air. Certains précipités, ainsi formés, comme celui qu'on obtient par les sels de plomb et de cuivre, dégagent des vapeurs pourpres par la distillation sèche. Les précipités produits par les sels de protoxide de fer, de protoxide d'étain et d'oxide de plomb sont blancs; ceux obtenus avec le protoxide de cobalt et le protoxide de manganèse sont verts. Les sels de deutoxide de cuivre et de fer sont ramenés au minimum en précipitant de l'indigo bleu (BERZÉLIUS).

Suivant RUNGE, une solution alcaline d'indigo blanc donne avec les sels de deutoxide de cuivre et de fer des précipités, qui, chauffés à l'état sec, fournissent, l'un, un sublimé vert, l'autre, un sublimé jaune et cristallin. La combinaison argentique donne, par la même réaction, des cristaux orangés; celle produite par les sels de bioxide de mercure, des cristaux vert-pré. Ces combinaisons méritent d'être soumises à un examen attentif.

Sur la composition de l'indigo bleu et de l'indigo blanc.

Les premières bonnes analyses de l'indigo bleu furent faites par WALTER CRUM; elles furent confirmées par DUMAS, qui les exprima par la formule $C_{16} H_{10} N_2 O_2$. Plus tard ERDMANN et LAURENT mirent entièrement hors de doute l'exactitude de cette expression.

Les recherches de DUMAS paraissent démontrer que l'indigo blanc ne diffère de l'indigo bleu que par un équivalent d'hydrogène que le premier contiendrait en plus. Autrefois on considérait ces deux corps comme les oxides d'un même radical différant entre eux par les proportions d'oxigène, et l'on s'expliquait aisément d'après cela la formation de l'indigo blanc par l'effet des matières avides d'oxigène. Mais comme, selon DUMAS, ces deux corps ont la même proportion d'oxigène, il faut d'abord, pour expliquer ce phénomène, pouvoir se rendre compte de la forme sous laquelle l'excès d'hydrogène se trouve dans l'indigo blanc.

Cet hydrogène peut y être contenu, soit à l'état d'eau, soit sous une forme analogue à celle qui caractérise une partie de l'hydrogène dans l'essence d'amandes amères. Si on l'y admet comme constituant de l'eau, on a :

Indigo bleu $C_{16} N_2 H_{10} O_2$
Indigo blanc $C_{16} N_2 H_{10} O + H_2 O$;

d'après cela, ce dernier serait l'hydrate d'un oxide inférieur, analogue à l'hydrate de protoxide de manganèse qui cède son eau, en se transformant en un oxide supérieur, c'est-à-dire en une espèce de suroxide.

Suivant l'autre hypothèse, l'indigo bleu serait analogue au benzile, et l'indigo blanc semblable à la benzoïne. On aurait alors :

Indigo bleu	$C_{16} N_2 H_{10} O_2$	Benzile	$C_{14} H_{10} O_2$
Indigo blanc	$C_{16} N_2 H_{10} O_2 + H_2$	Benzoïne	$C_{14} H_{10} O_2 + H_2$

Ces substances se ressemblent en ce sens que l'hydrogène excédant peut être enlevé à toutes deux, sans remplacement, par des agents oxidants. Cette séparation de l'hydrogène s'effectue dans le benzile à l'aide du chlore ou de l'acide nitrique; dans l'indigo blanc, par le contact de l'air et d'autres corps oxigénés qui n'exercent aucune action sur l'indigo bleu produit.

La manière dont l'indigo bleu se comporte avec le sucre de raisin, en présence des alcalis, semble parler en faveur de la première hypothèse. En effet, nous avons vu que le sucre, dans ces circonstances, se convertit en acide formique, tandis que l'indigo bleu devient indigo blanc. Or, si ce dernier était la combinaison hydrogénée de l'indigo bleu, il faudrait nécessairement qu'il y eût décomposition de l'eau, dont l'oxigène s'emparerait de l'hydrogène du sucre, de manière à produire de l'eau : il y aurait donc, d'une part, décomposition de l'eau, et, d'autre part, régénération de ce corps; l'oxigène de l'eau se séparerait donc de son hydrogène pour s'unir à l'hydrogène du sucre. Cette interprétation, comme on le voit, ne présente pour elle aucune probabilité.

Or, nous savons que l'indigo blanc est un corps capable de se combiner avec des oxides, il est donc permis, en procédant par analogie, d'admettre qu'en se séparant des alcalis il fixe un équivalent d'eau pour remplacer l'équivalent d'oxide métallique.

D'après cela, l'indigo blanc serait l'hydrate d'un oxide, renfermant 1 atome d'oxigène de moins que l'indigo bleu.

Lorsqu'on compare les formules de ces deux corps avec celles de l'alloxane et de l'alloxantine, on remarque des relations extrêmement frappantes, et tout porte à faire admettre la même constitution pour l'indigo bleu et l'indigo blanc que pour l'alloxane et l'alloxantine :

Alloxane	$C_8 \ N_4 \ H_8 \ O_8$	Alloxantine	$C_8 \ N_4 \ H_{10} \ O_8$
Indigo bleu	$C_{16} \ N_2 \ H_{10} \ O_2$	Indigo blanc	$C_{16} \ N_2 \ H_{12} \ O_2$

L'alloxantine renferme 1 équivalent d'hydrogène de plus que l'alloxane, et comme ce dernier corps est évidemment un hydrate, il n'y a aucune raison pour rejeter l'existence de l'eau toute formée dans l'alloxantine.

Nous ajouterons à cela que l'on n'a pas encore observé des hydrates d'hydrure; on ne connaît, par exemple, point d'hydrate d'hydrure de benzoïle.

Néanmoins la manière de voir de DUMAS mérite quelque attention, car on sait que parmi les combinaisons des hydracides avec les alcaloïdes organiques (corps que l'on ne peut pas considérer comme des oxides) il en est qui prennent une certaine quantité d'eau de cristallisation.

Enfin, il est à remarquer que l'indigo bleu renferme les éléments du cyanogène et du benzoïle ou du benzile *. Le benzile, uni à 1 équivalent de cyanogène, renferme tous les éléments de l'indigo :

$$C_{14} \ H_{10} \ O_2 + C_2 \ N_2 = C_{16} \ N_2 \ H_{10} \ O_2.$$

* On sait que ce corps donne avec les alcalis caustiques une dissolution d'un bleu d'indigo, et dont la couleur disparaît par l'échauffement.

Combinaisons de l'indigo avec l'acide sulfurique.

Nous avons dit précédemment que l'acide sulfurique anhydre se combine avec l'indigo bleu en donnant une masse d'un rouge pourpre et qui se dissout dans l'eau avec une couleur bleu foncé, sans s'échauffer.

L'acide sulfurique fumant dissout d'une manière complète le cinquième de son poids d'indigo en s'échauffant. La dissolution se mélange à l'eau en dégageant beaucoup de chaleur et sans laisser de résidu insoluble.

Lorsqu'on introduit de l'indigo bleu et réduit en poudre fine dans 15 parties d'acide sulfurique concentré ordinaire et préalablement bouilli et refroidi, ou bien lorsqu'on mélange ainsi 1 partie d'indigo du commerce avec 8 parties d'acide sulfurique, le tout se trouve dissous, à la température ordinaire, au bout de quelques jours ; cette solution s'effectue plus rapidement si l'on porte le mélange à 50 ou à 60°. Elle est d'un bleu foncé et se mélange ordinairement avec l'eau sans donner de dépôt. Si l'on prend pour 1 partie d'indigo pur 8 ou 10 parties d'acide sulfurique, il reste toujours une poudre pourpre, insoluble dans les acides étendus, mais qui traitée par l'eau pure s'y dissout peu à peu en donnant un liquide bleu foncé.

Le corps bleu tenu en dissolution par l'acide sulfurique est l'*acide sulfindigotique:* le dépôt pourpre insoluble dans les acides est l'*acide sulfo-purpurique.* Tous deux sont des combinaisons de l'acide sulfurique avec l'indigo, altéré par son contact avec cet acide.

Walter Crum, qui le premier a étudié ces combinaisons, a observé que l'acide sulfindigotique, saturé par un acide, donne un précipité bleu (*blauer Carmin*), insoluble dans les liquides salins et fort soluble dans l'eau pure. D'après lui, la solution aqueuse et bleue de l'acide sulfo-purpurique se comporte absolument de la même manière avec les sels des bases alcalines ; toutefois le précipité n'est pas bleu, mais de couleur pourpre. Il considère ce précipité pourpre comme identique à celui qui reste à l'état insoluble lorsqu'on étend d'eau la solution de l'indigo. Le pre-

mier corps a été désigné par lui sous le nom de *céruline*, et l'autre sous celui de *phénicine* (pourpre d'indigo de BERZÉLIUS).

BERZÉLIUS a fait voir plus tard que ces deux précipités sont des combinaisons d'indigo altéré et d'acide sulfurique, combinaisons qui s'unissent aisément aux bases alcalines, en donnant des sels solubles dans l'eau pure et insolubles dans les liquides salins.

Lorsqu'on trempe de la laine dans de l'indigo dissous dans l'acide sulfurique étendu d'eau, elle prend une belle teinte bleu, et le liquide se décolore ; la couleur bleue fixée sur le tissu résiste à l'eau et à l'alcool, mais on peut aisément l'extraire au moyen du carbonate d'ammoniaque. Lorsqu'on évapore à siccité la solution bleue et qu'on épuise le résidu par de l'alcool, il se sépare en deux sels ammoniacaux, dont l'un reste à l'état insoluble ; le sel soluble renferme, suivant BERZÉLIUS, de l'hyposulfindigotate d'ammoniaque ; le sel insoluble est du sulfindigotate à même base. Tous deux se dissolvent aisément dans l'eau et donnent des précipités bleus, l'un avec l'acétate de plomb basique, l'autre avec l'acétate de plomb neutre. Ces précipités, décomposés par l'hydrogène sulfuré, donnent du sulfure de plomb, ainsi que de l'*acide hyposulfindigotique* soluble et de l'*acide sulfindigotique*.

Récemment extraits de leurs sels de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré, ces acides sont incolores ou légèrement jaunâtres, et donnent, par la dessiccation dans le vide, sur de l'acide sulfurique et de l'hydrate de potasse, des masses jaune foncé et visqueuses, qui à l'air deviennent d'abord d'un vert sale et finissent par bleuir. Evaporés à 50° à l'air libre, ils se colorent rapidement et laissent un résidu bleu d'acide hyposulfindigotique ou sulfindigotique qui devient humide à l'air.

Ces deux acides sont fort solubles dans l'alcool ; primitivement bleus, ils se décolorent au contact de l'hydrogène sulfuré en précipitant du soufre, ainsi qu'au contact du zinc et du fer, sans dégagement de gaz. Il se produit dans ce dernier cas des combinaisons de ces acides avec le protoxide de fer ou de zinc, combinaisons qui attirent rapidement l'oxigène de l'air, de manière que la couleur bleue primitive reparaît.

Avec les bases, les deux acides en question forment une série de sels, dont ceux à base d'alcali se distinguent par leur insolubilité dans les liqueurs salines. Lorsqu'on sépare, par filtration, d'avec l'acide sulfo-purpurique la solution sulfurique de l'indigo étendue d'eau, et qu'on la sature par un sel de potasse soluble, tel que l'acétate ou le carbonate *, il se précipite du sulfate et du sulfindigotate de potasse sous la forme d'une poudre bleue très volumineuse. On la lave sur un filtre jusqu'à ce que l'eau commence à passer colorée, puis on la délaie dans l'eau et on sature le liquide une seconde fois par de l'acétate de potasse. On répète cette opération tant qu'on découvre encore du sulfate de potasse dans le précipité bleu; finalement on lave la bouillie humide par de l'alcool, de manière à enlever l'acétate, et il reste enfin du sulfindigotate de potasse à l'état de pureté.

C'est ce précipité que les Allemands désignent sous le nom de *blauer Carmin*, et les Français sous celui d'*indigo soluble*.

Une solution de ce sel de potasse diluée et bouillante donne, après avoir été mélangée avec une solution de chlorure de barium et jetée sur un filtre, un liquide qui se prend en gelée par le refroidissement et qui se lave aisément. (DUMAS.) Ce précipité renferme toujours une certaine quantité de potasse. (DUMAS.)

Les hyposulfindigotates se distinguent des sulfindigotates par leur plus grande solubilité dans l'eau; sous ce rapport les sels de baryte et de plomb sont surtout à remarquer. La composition des hyposulfindigotates n'est pas encore connue.

Les sulfindigotates solubles éprouvent, au contact d'un excès d'alcali caustique, une altération qui est probablement du même ordre que celle que l'indigo subit à une température élevée par l'action des mêmes corps. (Voir plus bas, *Produits de décomposition de l'indigo bleu par les alcalis caustiques*.)

Une solution de sulfindigotate de potasse dans 50 parties d'eau de chaux et chauffée en vase clos se colore en vert; les acides rétablissent la couleur bleue. Par un échauffement pro-

* Il ne faudrait cependant pas prendre le nitrate, car il détruit la couleur.

longé, le liquide prend une teinte pourpre et donne alors, par le refroidissement, un dépôt de chaux coloré en brun.

Lorsqu'on fait cette opération au contact de l'air, le liquide prend successivement toutes les nuances de vert, de pourpre, d'écarlate, et acquiert finalement une teinte franchement jaune. Ces différentes nuances correspondent à trois produits de décomposition particuliers, possédant des propriétés acides, et qu'on peut aisément obtenir en séparant la chaux du liquide par un courant d'acide carbonique et en évaporant à siccité.

Le liquide pourpre donne un résidu, qui, après avoir été traité par l'alcool auquel il communique une teinte jaune, se redissout dans l'eau avec une couleur pourpre. Cette solution forme avec l'acétate de plomb neutre un précipité rouge-brun, dont l'hydrogène sulfuré sépare un acide soluble dans l'eau avec une couleur pourpre. Berzélius l'appelle *Purpurin-schwefelsaeure*. Le liquide, précipité par l'acétate de plomb neutre, donne ensuite par l'acétate basique un autre précipité de couleur grise.

Lorsque dans le traitement du sulfindigotate de potasse on évite autant que possible le contact de l'air, et qu'on cherche à saisir le moment où le liquide présente une teinte écarlate, on obtient, en faisant macérer dans l'alcool les résidus de l'évaporation bruns et tirant sur le vert, une solution jaune et un résidu rouge qui se dissout dans l'eau avec une belle couleur rouge.

La solution alcoolique et jaune renferme un acide jaune et cristallisable que l'on peut isoler en la mélangeant avec de l'acétate de plomb et décomposant par l'hydrogène sulfuré le précipité jaune-citron. Berzélius appelle cet acide *Flavin-schwefelsaeure*.

On précipite par de l'acétate de plomb basique la solution rouge du résidu insoluble dans l'alcool: le dépôt est d'un rouge pâle. L'hydrogène sulfuré en sépare un acide rouge, extractiforme après l'évaporation; c'est un mélange de deux acides; la partie soluble dans l'alcool est jaune-rougeâtre: Berzelius l'appelle *Fulvin-schwefelsaeure*. La partie insoluble dans l'alcool est rouge et non cristalline; c'est le *Rufin-schwefelsaeure* de Berzélius. Tous ces produits réclament de nouvelles recherches.

Tous les sulfindigotates se dissolvent à froid dans la potasse caustique, et alors leur couleur bleue se convertit en jaune ; il se dégage en même temps de l'ammoniaque. Ces solutions, saturées par un acide, redeviennent d'un bleu foncé ; si au contraire on chauffe la solution alcaline, elle perd la propriété de reprendre la couleur bleue.

L'*acide sulfo-purpurique* (*Phœnicin-schwefelsaeure* de Berzélius) se produit par l'action de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide fumant, surtout lorsqu'on ajoute de l'eau au liquide immédiatement après la mixtion. Il reste alors à l'état insoluble et peut être séparé de la partie soluble à l'aide du filtre.

Lavé à l'eau pure, cet acide se dissout avec la même couleur bleue, particulière à l'acide sulfindigotique ; mais par la saturation avec des alcalis ou avec de l'acétate de potasse, du sel ammoniac, des sels de magnésie, de cuivre, d'étain, de protoxide de fer ou d'alumine, sa solution donne des combinaisons floconneuses et pourpres, formées par l'acide sulfo-purpurique et les bases de ces sels.

Le sel ammoniacal et le sel de soude de cet acide sont les plus solubles ; les sels à base de magnésie, d'étain et de cuivre sont moins solubles. L'alun et le chlorure de calcium précipitent l'acide sulfo-purpurique d'une manière complète. Le sel ammoniacal, ou, ce qui est peut-être plus exact, la combinaison précipitée dans l'acide sulfo-purpurique aqueux par le sel ammoniac, dégage, par la distillation sèche, un gaz rouge, et dépose des cristaux semblables à l'indigo sublimé, doués quelquefois d'un éclat métallique et qui brunissent par le frottement sans devenir irisés.

Les sulfo-purpurates sont plus solubles dans l'alcool que dans l'eau ; leur solution aqueuse perd sa couleur bleue par l'effet de tous les corps réducteurs. Ces sels se comportent comme les sulfindigotates avec l'hydrogène sulfuré, le proto-sulfate de fer et la chaux, etc.

Composition des acides formés par l'indigo et l'acide sulfurique. — D'après les expériences de Dumas, l'acide sulfindigotique renferme, dans le sel de potasse, les éléments de l'indigo, moins 1 atome d'eau, et 2 atomes d'acide sulfurique. Ainsi l'in-

digo en s'unissant à l'acide sulfurique cèderait 1 atôme d'eau préexistant dans sa molécule : sous ce rapport, il se comporterait donc comme l'alcool dans la formation de l'acide sulfovinique ; mais on pourrait également admettre que l'oxigène de 2 atomes d'acide sulfurique se porte sur l'équivalent d'hydrogène, pour former de l'eau, et que cette eau est remplacée, dans les sulfindigotates, par 1 atome d'oxide métallique.

Suivant la première théorie, l'indigo serait l'hydrate d'un oxide organique, analogue à l'alcool, et aurait pour formule :

$$C_{16}\ N_2\ H_8\ O + H_2\ O.$$

L'acide sulfindigotique serait alors :

$$C_{16}\ N_2\ H_8\ O + 2\ SO_3 + aq.,$$

ou bien $C_{16}\ N_2\ H_8\ O,\ SO_3 + SO_3,\ H_2\ O,$

et le sel de potasse :

$$C_{16}\ N_2\ H_8\ O,\ SO_3 + SO_3,\ KO.$$

Cependant les réactions des sulfindigotates ne me paraissent pas en harmonie avec ces expressions ; car l'indigo étant un oxide du genre de l'éther, il jouerait évidemment le rôle d'une base dans l'acide sulfindigotique, et cette base devrait alors pouvoir être remplacée par d'autres oxides métalliques. Si l'on parvenait en effet à régénérer de l'indigo par l'acide sulfindigotique, comme on régénère de l'alcool par l'acide sulfo-vinique, la théorie dont nous parlons aurait beaucoup pour elle ; mais jusqu'à présent on n'a point encore réussi à opérer cette recomposition de l'indigo.

On arrive à des conclusions encore plus singulières, si, en partant de cette même théorie, on cherche à formuler la composition de l'indigo blanc. En effet, si l'indigo bleu renferme de l'eau, il n'y a aucune raison pour admettre que cette eau subit un changement dans la formation de l'indigo blanc ; alors ce dernier corps serait donc, ou bien l'hydrure d'un oxide

particulier, de la nature des alcaloïdes, ou bien l'hydrure d'un corps exempt d'oxigène et renfermant deux atomes d'eau. On aurait donc pour l'indigo blanc :

$$C_{16} N_2 H_8 O + H_2 + H_2 O.$$

ou bien

$$C_{16} N_2 H_8 + H_2 O + H_2 O.$$

Aucune de ces formules ne présente la moindre probabilité, et il ne reste donc plus qu'à ranger l'acide sulfindigotique parmi cette classe de combinaisons à laquelle appartient l'acide hyposulfo-éthérique.

Dumas est disposé à considérer l'indigo bleu comme un hydrure de benzoïle (ou peut-être de benzile), dans lequel 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par 1 équivalent de cyanogène, d'après la formule que voici :

$$C_{14} \left.\begin{matrix} H_8 \\ Cy \end{matrix}\right\} O_2 + H_2$$

l'indigo blanc serait alors :

$$C_{14} \left.\begin{matrix} H_8 \\ Cy_2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2 H_2$$

et l'acide sulfindigotique serait :

$$C_{14} \left.\begin{matrix} H_8 \\ Cy_2 \end{matrix}\right\} O^2 + S_2 O_5 + aq.$$

Ce dernier se formerait donc de telle manière que 2 atomes d'acide sulfurique, cédant 1 atome d'oxigène à un équivalent d'hydrogène de l'indigo, produisent 1 atome d'eau qui devient éliminable par des oxides métalliques.

L'existence de beaucoup d'autres combinaisons analogues parle en faveur de la présence de l'acide hyposulfurique dans l'acide sulfindigotique; aussi cette théorie me paraît-elle présenter le plus de vraisemblance.

Les sulfo-purpurates renferment, suivant DUMAS, un acide composé de 2 atomes d'indigo et de 2 atomes d'acide sulfurique et qui sature 1 atome de base.

Toutes les observations qu'on a faites sur l'indigo blanc, démontrent que sa transformation en indigo bleu est la conséquence d'une absorption d'oxigène. Or, si l'indigo blanc, comme tout semble l'indiquer, est un hydrate, et qu'en s'oxidant il perde son eau d'hydratation, il est évident qu'en passant à l'état d'indigo bleu il doit perdre un poids égal au poids de l'hydrogène éliminé.

Les expériences qu'on a faites pour déterminer l'augmentation de poids éprouvé par l'indigo blanc dans cette réaction, en se basant sur la quantité d'oxigène absorbé ou sur la quantité d'oxide de cuivre réduit à l'état de protoxide, ces expériences, dis-je, ne peuvent pas trancher la question.

BERZÉLIUS a trouvé que 100 parties d'indigo blanc, en se transformant en indigo blanc, avaient absorbé 4,65 parties d'oxigène. Comme il est extrêmement difficile d'extraire de l'indigo du commerce une matière assez pure en le traitant par les divers agents, on peut conclure de ce résultat, bien qu'il ne coïncide pas entièrement avec le calcul (qui exige 6,015), que l'indigo bleu, pour être ramené à l'état d'indigo blanc, cède la moitié de son oxigène. Dans l'oxidation de l'indigo blanc, en présence d'un excès d'alcali, il se produit, aux dépens de l'oxigène mis en liberté, une matière jaune ou plutôt rouge jaunâtre, et la quantité de l'oxigène absorbé est bien plus grande que ne l'indique le calcul. Cette substance jaune se forme dans toutes les réductions de l'indigo, lorsque le mélange renferme un grand excès d'alcali.

Produits de l'oxidation de l'indigo bleu.

Isatine. — $C_{16} N_2 H_{10} O_4$. — On obtient, en traitant l'indigo bleu par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, un produit extrêmement intéressant, qui a été découvert, à peu près à la même époque, par ERDMANN et par LAURENT. Pour le préparer, on chauffe doucement de l'indigo

pulvérisé et délayé dans l'eau avec un mélange de parties égales d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, ce dernier étant dissous dans 20 ou 30 parties d'eau. L'indigo se dissout alors au commencement sans développer de gaz, et vers la fin avec un dégagement d'acide carbonique, en donnant un liquide brun-jaunâtre foncé, d'où l'isatine se dépose, par l'évaporation, à l'état cristallisé. On purifie les cristaux en les faisant cristalliser plusieurs fois dans l'eau et une dernière fois dans l'alcool.

L'isatine forme des prismes à base rhombe, rouge-jaunâtre ou de couleur aurore foncé, doués de beaucoup d'éclat lorsqu'ils se sont déposés dans une solution alcoolique. Ils sont peu solubles dans l'eau froide, et se dissolvent aisément dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Leurs dissolutions colorent la peau et lui communiquent une odeur désagréable.

Les cristaux se décomposent par la chaleur, et laissent un charbon difficile à incinérer. Le chlore les transforme en *chlorisatine* et *bichlorisatine*. Les alcalis caustiques les convertissent en *acide isatique*.

D'après les analyses d'Erdmann et de Laurent, la composition de l'isatine correspond exactement à la formule C_{16} N_2 H_{10} O_4. Ce corps se distingue donc de l'indigo bleu, en ce qu'il renferme deux atomes d'oxigène de plus, qui lui sont cédés par l'acide chromique.

Acide isatique. — C_{16} N_2 H_{14} O_5, H_2 O. — L'isatine se dissout dans la potasse caustique avec une teinte pourpre foncé, et qui devient d'un jaune clair par l'échauffement. Le liquide donne, par l'évaporation, un sel de potasse cristallin, soluble dans l'alcool, et cristallisant en petits prismes durs et incolores. Lorsqu'on mélange avec de l'acétate de plomb une solution de ce sel de potasse, on obtient un précipité blanc, qui, délayé dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit un liquide acide et incolore, que l'évaporation spontanée transforme en une poudre blanche, à peine cristalline. C'est l'*hydrate d'acide isatique*.

Cet acide est complétement insoluble dans l'eau froide, mais, par l'échauffement dans ce liquide, il se décompose en eau et en

isatine, en même temps que le mélange prend une teinte jaune rougeâtre.

Les isatates solubles se comportent avec les acides minéraux d'une manière semblable; lorsqu'on y ajoute à froid la solution de ces acides, on n'observe aucune décomposition; mais dès que l'on vient à chauffer, le mélange jaunit et dépose des cristaux d'isatine.

D'après l'analyse du sel d'argent, l'acide isatique, en combinaison avec les bases, renferme les éléments de l'isatine, plus 1 atome d'eau :

$C_{16}\ N_2\ H_{12}\ O_8$, acide isatique dans les sels.
$C_{16}\ N_2\ H_{12}\ O_8 + AgO$, isatate d'argent.

La formation de cet acide est donc analogue à celle de l'acide benzilique; mais l'atome d'eau qu'il s'est assimilé n'y est retenu qu'avec peu d'énergie, de manière à s'en séparer de nouveau par l'échauffement.

L'isatate de potasse donne, avec les sels de baryte, un précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante; avec les sels d'argent, un précipité blanc qui se dissout également par l'échauffement du mélange, en même temps qu'une certaine portion de sel d'argent est réduite à l'état métallique. La dissolution bouillante du sel d'argent dépose des cristaux en partie lamellaires, en partie grenus.

L'isatine se combine avec l'ammoniaque, en produisant un sel qui renferme un nouvel acide, contenant 3 atomes d'isatine et 2 atomes d'eau (LAURENT).

Isathyde. — Lorsqu'on dissout l'isathyde à chaud dans l'hydrosulfate d'ammoniaque, il se sépare, par le refroidissement du mélange, une poudre jaunâtre, non cristalline, et qui est exempte de soufre. ERDMANN donne à cette substance le nom d'*isathyde*; elle est à peine soluble dans l'eau froide, se dissout fort bien dans l'ammoniaque et les autres alcalis caustiques, avec une teinte rouge foncé qui jaunit par l'échauffement de la solution. La dissolution concentrée dans la potasse dépose, en se refroidissant, des cristaux; sursaturée par de l'acide hydrochlorique, elle donne un précipité jaune et floconneux.

Erdmann exprime la composition de l'isathyde par la formule $C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_3$; ce corps se formerait donc de l'isatine par la soustraction de 2 atomes d'oxigène et l'addition de 1 atome d'eau ; mais il est à observer que l'azote n'en a pas été déterminé, et il serait fort possible que de l'ammoniaque se fût ajoutée à la matière. La formule $C_{16}\ N_4\ H_{10}$ O s'accorderait également avec le charbon et l'hydrogène déterminés par l'analyse. (On a trouvé 68,42 charbon et 4,34 hydrogène). Dans une autre préparation d'isathyde, où Erdmann, au lieu de prendre une nouvelle portion d'hydrosulfate d'ammoniaque, avait employé le liquide dans lequel il s'était déjà déposé de l'isathyde; ce chimiste a obtenu une poudre violette et cristalline, dont le charbon et l'hydrogène s'accordaient sensiblement avec la formule $C_{16}\,N_4\,H_{12}\,O$.

Laurent déduit de ses analyses la formule $C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_4$ pour l'isathyde ; il attribue les différences, présentées par les résultats d'Erdmann, à la dessication de la matière à 100°.

Produits de l'action du chlore sur l'indigo bleu.

A l'état sec, l'indigo n'éprouve aucune altération par le chlore, ni à la température ordinaire, ni à 100° ; mais lorsqu'il est délayé dans l'eau, le chlore le décompose d'une manière complète; à une température basse, l'indigo se transforme alors en une bouillie orangée ou couleur de rouille, et qui s'agglomère par l'échauffement comme une résine ; en même temps l'eau se charge d'une grande quantité d'acide hydrochlorique, prend une teinte jaune rougeâtre, et acquiert l'odeur de l'acide formique. On n'y observe la formation d'aucun produit gazeux.

Lorsqu'on soumet à la distillation le mélange de liquide et de précipité, il passe un produit volatil qui se dépose, dans le col de la cornue et dans le récipient, à l'état d'aiguilles ou de paillettes blanches. Ces cristaux sont un mélange de deux corps, savoir de *chlorindatmite* et d'*acide chlorindoptique*. Si, après que la quantité de ce produit diminue, on épuise le résidu à plusieurs reprises par de l'eau bouillante, on obtient, par le refroidissement de la solution, une grande quantité de cristaux, composés d'un mélange de *chlorisatine et de bichlorisatine*. Enfin, il reste un résidu insoluble dans l'eau, brun et résinoïde; on le dissout dans

la potasse caustique, et on l'en reprécipite par de l'acide acétique; il est alors assez pur.

Le liquide acide, d'où la chlorisatine et la bichlorisatine se sont déposées, donne, par l'évaporation, des cristaux de sel ammoniac.

Outre les produits que nous venons de nommer, il ne s'en forme pas d'autres par l'action du chlore sur l'indigo bleu.

Par l'action du chlore sur l'isatine, il se forme de la chlorisatine et de la bichlorisatine. Ces substances ont une composition analogue à celle de l'isatine, car la première est de l'isatine dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par du chlore, et l'autre est de l'isatine renfermant 2 équivalents de chlore à la place de deux équivalents d'hydrogène. Lorsqu'on sature une solution d'isatine par du chlore, ces deux produits se séparent à l'état d'un précipité jaune, floconneux, légèrement cristallin; on peut les isoler par des cristallisations dans l'alcool. Ils se dissolvent aisément dans ce liquide; la solution concentrée donne, en se refroidissant, d'abord des cristaux de chlorisatine; les cristaux déposés dans l'eau-mère sont de la bichlorisatine.

Chlorindatmite. — Lorsqu'on traite à chaud par du carbonate de potasse le mélange de chlorindatmite et d'acide chlorindoptique formé dans la distillation du produit de l'action du chlore sur l'indigo, il se développe de l'acide carbonique et la chlorindatmite passe avec les vapeurs aqueuses. Elle est blanche, fond par la chaleur en une huile incolore, se vaporise aisément avec les vapeurs de l'eau bouillante, et présente une odeur qui rappelle celle du fenouil ou du cerfeuil. ERDMANN a trouvé dans 100 parties de ce corps 36,89 hydrogène, 2,23 hydrogène, 53,58 chlore et 7,3 oxigène.

Acide chlorindoptique (acide chlorophénisique de LAURENT). — Le sel de potasse qui forme le résidu de l'opération précédente, se prend par le refroidissement en une bouillie d'aiguilles très fines, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool. C'est du *chlorindoptate de potasse*; on peut en séparer l'*acide chlorindoptique*, en y ajoutant un acide minéral. On l'obtient ainsi sous la forme de flocons blancs qui possèdent une odeur désagréable. La composition de cet acide s'exprime par la formule $C_{12}\ H_6\ Cl_6\ O_2$ ou $C_{12}\ H_4\ Cl_6O + H_2\ O$. (ERDMANN.)

Le sel de potasse donne avec les sels d'argent un précipité jaune citron, renfermant C_{12} H_4 Cl_6O, Ag O. (ERDMANN.)

L'acide chlorindoptique et la chlorindatmite s'obtiennent toujours ensemble; leur mélange, qu'ERDMANN désigne sous le nom de *chlorindoptène*, a donné à l'analyse la composition C_8 H_4 Cl_4 O; il est peut-être plus rationnel de le représenter par C_{24} H_{12} Cl_{12} O_2 (ou par C_{24} H_{14} Cl_{12} O). D'après cela, le chlorindoptène renfermerait atomes égaux d'acide chlorindoptique et de chlorindatmite.

Chlorisatine (chlorisatinase de LAURENT). — C_{16} N_2 H_8 Cl_2 O_4. — Ce corps cristallise en prismes tétragones, ou en feuillets transparents, orangés, inodores et amers. Chauffé au dessus de 60°, il se sublime en se décomposant en partie. Il est à peine soluble dans l'eau froide et se dissout dans 50 parties d'eau bouillante. Il se dissout aisément dans l'alcool chaud avec une teinte rangé foncé; 100 parties d'alcool de 14° en dissolvent 0,455. Ses solutions sont sans action sur les couleurs végétales. Il se dissout aussi dans l'acide sulfurique concentré et en est précipité par l'eau, à ce qu'il paraît, sans altération. L'acide nitrique concentré le décompose à chaud.

Les solutions de la chlorisatine ne donnent pas de chlorure d'argent avec les solutions des sels d'argent.

Acide chlorisatique (acide chlorisatinasique de LAURENT). — C_{16} N_2 H_{10} Cl_2O_3, H_2 O.—La chlorisatine se comporte avec les alcalis caustiques comme l'isatine; le mélange se colore à chaud en rouge foncé, mais bientôt il jaunit, et la solution donne alors des cristaux d'un sel jaune clair qui contient un nouvel acide, dans lequel on trouve les éléments de la chlorisatine, plus 1 atome d'eau. Cet acide ne peut pas être isolé au moyen du sel de potasse, car, au moment de devenir libre, il se décompose en eau et en chlorisatine; il se comporte en cela comme l'acide isatique.

Le chlorisatate de potasse C_{16} N_2 H_{10} Cl_2 O_5, KO forme des paillettes ou des aiguilles quadrilatères, transparentes, brillantes et d'un jaune de soufre. Il est fort soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; sa solution est amère, et donne avec les sels d'argent un précipité de chlorisatate d'argent soluble dans l'eau bouillante.

Mélangé avec une solution saturée de chlorure de barium, le chlorisatate de potasse donne des feuillets d'un jaune doré foncé et quelquefois d'un jaune clair; le sel jaune clair est le chlorisatate de baryte à 1 atome d'eau de cristallisation, l'autre renferme 3 atomes d'eau de cristallisation. Ces deux sels perdent leur eau à 160°.

Le chlorisatate de plomb s'obtient en mélangeant le sel de potasse avec de l'acétate ou du nitrate de plomb, sous la forme d'un précipité jaune, gélatineux et brillant, qui se transforme, au bout de quelques minutes, en une poudre rouge et cristalline. Il se dissout dans l'eau bouillante et s'en dépose avec une couleur rouge. Les cristaux rouges sont composés suivant la formule $C_{16}\ N_2\ H_{10}\ Cl_2\ O_8,\ Pb\ O + 2\ aq$.

Bichlorisatine (chlorisatinèse de LAURENT). — $C_{16}\ N_2\ H_6\ Cl_4\ O_4$. — Elle s'obtient de la solution alcoolique en aiguilles ou en paillettes brillantes de couleur aurore. Elle est un peu plus soluble dans l'eau et l'alcool que la chlorisatine, car 100 parties d'alcool en dissolvent 0,830. Du reste, ses propriétés ressemblent entièrement à celle de la chlorisatine.

Acide bichlorisatique (acide chlorisatinésique de LAURENT). — $C_{16}\ N_2\ H_8\ Cl_4\ O_8,\ H_2\ O$. — Les mêmes phénomènes que dans la production de l'acide chlorisatique se présentent lorsqu'on traite la bichlorisatine par une lessive de potasse. La solution concentrée dépose du bichlorisatate de potasse à l'état de paillettes jaune clair, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool.

L'acide bichlorisatique est plus stable que l'acide chlorisatique; on peut le séparer de la solution concentrée de son sel de potasse au moyen d'un acide minéral, sous la forme d'une poudre jaune qui se dissout aisément dans l'eau. mais que la dessication décompose déjà en eau et bichlorisatine. La solution aqueuse et saturée de cet acide se trouble par l'échauffement à 60°, en déposant de la bichlorisatine.

La solution du bichlorisatate de potasse, saturée à chaud, se prend par le refroidissement en une bouillie composée de feuillets brillants. Ce sel se dépose de l'eau avec 2 atomes, et de l'alcool aqueux avec 1 atome d'eau de cristallisation.

Le sel de baryte et le sel d'argent de l'acide bichlorisatique

ressemblent aux chlorisatates à même base. Le sel de plomb est jaune et conserve cette couleur ; le sel de cuivre, au moment de sa formation, possède la couleur de l'hydrate de peroxide de fer, mais peu à peu il devient d'un jaune verdâtre et clair, et finit par être d'un rouge cramoisi.

Chlorisathyde. — Lorsqu'on dissout à chaud de la chlorisatine dans de l'hydrosulfate d'ammoniaque et qu'on laisse refroidir le mélange, il se sépare une poudre blanche ou jaunâtre peu cristalline et exempte de soufre; c'est ce corps qu'ERDMANN désigne sous le nom de *chlorisathyde.* Elle est fort peu solubledans l'eau et se dissout, avec une teinte rouge, dans l'ammoniaque et dans les autres alcalis ; la solution devient d'un jaune pâle par l'échauffement. Sa composition correspond à la formule $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_4$.

La chlorisathyde se décompose par la chaleur en eau chlorisatine et un nouveau corps appelé par ERDMANN *chlorindine*; ce dernier reste pour résidu à l'état d'une poudre violette. Il renferme $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_2$.

La solution de chlorisathyde dans une lessive de potasse donne, par la concentration et l'évaporation, un sel de potasse renfermant un nouvel acide, l'*acide chlorisathydique.*

La bichlorisatine se comporte avec l'hydrosulfate d'ammoniaque à peu près comme la chlorisatine ; elle donne la *bichlorisathyde,* et ce corps se transforme par l'action de la potasse en *acide bichlorisathydique.*

Sulfésathyde. — Une solution d'isatine, saturée par de l'hydrogène sulfuré, devient d'un jaune clair en déposant du soufre, et rougit peu à peu à la lumière. L'eau en sépare un précipité rouge brunâtre, renfermant 24,70 — 24,27 soufre, 53,51 carbone, 3,40 hydrogène; l'azote n'en a point été déterminé. ERDMANN nomme ce corps *sulfisatine* et LAURENT *sulfésathyde.* Ce dernier chimiste indique pour ce même corps la formule $C_{16} H_{12} N_2 O_2 S_2$; ses analyses donnèrent 57,95-57,32 carbone, 3,82-3,80 hydrogène et 20,10 soufre.

La sulfésathyde donne, par l'échauffement, de l'hydrogène sulfuré , un sublimé blanc , une huile brune et un abondant résidu de charbon. Le brôme y agit vivement. La potasse et l'ammoniaque le décomposent aussi.

Chloranile. — Par l'action du chlore gazeux sur une solution alcoolique de chlorisatine ou de bichlorisatine, il se forme, à chaud, entre autres produits, une substance formée de charbon, d'oxigène et de chlore, à laquelle Erdmann a donné le nom de *chloranile*. Elle est mélangée d'un liquide huileux qu'on enlève avec de l'eau et de l'alcool; le chloranile reste à l'état de paillettes jaune clair et nacrées. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool froid; il se dissout assez bien dans l'alcool bouillant et s'y dépose en cristaux. Il n'éprouve aucune altération de la part de l'acide nitrique, de l'acide hydrochlorique et de l'acide sulfurique. Il se volatilise à une douce chaleur et se sublime sans fondre et sans laisser de résidu. Par un échauffement brusque il fond en se décomposant.

La composition du chloranile se représente par la formule $C_6 O_2 Cl_4$. Lorsqu'on le dissout dans la potasse caustique, la moitié de son chlore s'empare du potassium et est remplacée par de l'oxigène; il se forme ainsi du chlorure de potassium et de l'*acide chloranilique* $C_6 O_3 Cl_2$.

Le chloranile se dissout dans le sulfure de potassium avec une couleur jaune; cette solution est précipitée par les acides; elle se colore à l'air, prend successivement toutes les nuances du rouge, devient enfin pourpre, et se trouble en déposant un corps noir et insoluble.

Acide chloranilique. — La solution chaude du chloranile dans la potasse caustique donne, par le refroidissement, des prismes brillants et d'un pourpre brunâtre; c'est du *chloranilate de potasse*. Une dissolution de ce sel, mélangée à froid, avec de l'acide hydrochlorique, dépose des paillettes blanc rougeâtre et brillantes d'hydrate d'acide chloranilique; à chaud, cet acide se dépose à l'état de grains couleur de minium.

L'acide chloranilique se dissout dans l'eau pure avec une couleur violette; cette solution est précipitée par l'acide sulfurique et l'acide hydrochlorique; l'acide nitrique la décompose rapidement. Il se sublime en partie par la chaleur.

L'acide cristallisé renferme 2 atomes d'eau, dont 1 atome se dégage à 115°; l'autre atome est de l'eau d'hydratation que l'on ne parvient pas à expulser à chaud sans décomposer l'acide.

Le chloranilate de potasse, $C_6\ O_3\ Cl_2$, $KO + aq.$, se décompose par l'échauffement avec une légère explosion et en répandant des vapeurs pourpres ; il se dissout dans l'eau et l'alcool avec une teinte violet pourpré. Ses solutions donnent, avec les sels d'argent, du chloranilate d'argent, $C_6\ O_3\ Cl_2$, $Ag\ O$, qui s'obtient à l'état d'un précipité brun rouge, pulvérulent, et très peu soluble dans l'eau.

Avec l'ammoniaque l'acide chloranilique donne un sel cristallisable qui se comporte à peu près comme le sel de potasse.

Chloranilammon et *chloranilam*. — Le chloranile se dissout à chaud dans l'ammoniaque caustique avec une couleur rouge de sang; le liquide donne, par l'évaporation, des cristaux de *chloranilammon*. On obtient ce corps sous la forme de petites aiguilles aplaties, couleur châtain, et qui se dissolvent dans l'eau chaude avec une teinte pourpre. Cette solution ne donne avec les acides aucun précipité d'acide chloranilique, mais elle devient plus foncée. Une solution aqueuse et saturée de chloranilammon donne, par l'acide hydrochlorique, des aiguilles entièrement noires et douées de l'éclat du diamant. Ce nouveau corps a reçu d'ERDMANN le nom de *chloranilam*.

Le chloranilammon renferme les éléments de 2 atomes d'acide chloranilique et de 2 équivalents d'ammoniaque : $C_{12}\ O_6\ Cl_4$, $N_2\ H_{12}$; à l'état cristallisé, il renferme en outre 9 atomes d'eau, qu'il dégage par l'échauffement. Le chloranilam contient les éléments du chloranilammon, moins 1 équivalent d'ammoniaque : $C_{12}\ O_6\ Cl_4$, $N_2\ H_6$. Il cristallise avec 5 atomes d'eau, qui s'en dégagent à 130°.

Le chloranilammon ni le chloranilam ne peuvent être considérés comme des sels ammoniacaux, car il leur manque à tous deux, à l'état sec, l'atome d'eau nécessaire pour former de l'oxide d'ammonium. On ne peut pas non plus admettre que ces corps renferment de l'acide chloranilique tout formé, car leurs solutions ne donnent pas avec les sels métalliques les réactions des chloranilates. Les alcalis caustiques les transforment en chloranilates avec dégagement d'ammoniaque.

Ils produisent dans le nitrate d'argent des précipités volumineux d'un brun rouge. Ces précipités se dissolvent complète-

ment dans l'eau chaude, l'ammoniaque et l'acide acétique ; le liquide surnageant reste violet. La proportion d'oxide d'argent renfermée dans ces combinaisons, varie entre 36,7 et 47 pour cent ; le premier nombre correspondrait à un composé renfermant 1 atome d'oxide d'argent, plus les éléments de 2 atomes d'acide chloranilique.

Portés en ébullition avec des acides minéraux moyennement concentrés, le chloranilammon et le chloranilam se décomposent en ammoniaque et acide chloranilique.

Chlorindoptène chloré. — Lorsqu'on soumet à la distillation, après en avoir séparé le chloranile, les produits de l'action du chlore sur une dissolution de chlorisatine ou de bichlorisatine, il reste un résidu brun et résinoïde d'où il se dégage, quand on continue à chauffer, un produit volatil, oléagineux et semi-fluide, accompagné souvent d'aiguilles blanches qui se déposent dans le col de la cornue. Le produit distillé, soumis à une nouvelle distillation avec une lessive de potasse, donne un sublimé solide ; le résidu est soluble et sa solution fournit, par le refroidissement, des cristaux prismatiques à base rhombe. On les purifie en les redissolvant dans de la potasse caustique faible ; à froid ils sont peu solubles dans ce liquide.

L'acide hydrochlorique, ajouté à la solution aqueuse de ces cristaux, détermine la formation d'un précipité blanc et floconneux. C'est un nouvel acide, *l'acide chlorindoptique chloré* (acide chloro-phénusique de LAURENT) ; il se volatilise avec les vapeurs de l'eau bouillante et se sublime en aiguilles. Il ressemble par ses caractères au corps obtenu par ERDMANN, en distillant les produits de l'action directe du chlore sur l'indigo.

Le chlorindoptate chloré de potasse donne avec les sels d'argent un précipité jaune citron, qui, séché à 110°, renfermait 20,08 — 20,12 carbone, 0,16 hydrogène, 34,12 — 33,34 oxide d'argent et 46,64 — 46,98 chlore. D'après la formule C_{12} Cl_{10} Ag O, assignée par ERDMANN à ce sel d'argent, il devrait renfermer 20,02 carbone, 48,30 chlore et 31,68 oxide d'argent. La différence entre les résultats de l'analyse et le calcul est attribuée par ce chimiste à un mélange de chlorindoptate d'argent. Selon LAURENT, l'acide chlorindoptique chloré aurait la

formule C_{12} Cl_{10} O, H_2 O; il obtint, en l'analysant, 26,78 carbone et 0,6 hydrogène.

Peut-être parviendrait-on à obtenir l'acide chlorindoptique chloré, ainsi que le chlorindatmite et l'acide chlorindoptique, en distillant tout simplement la chlorisatine ou la bichlorisatine avec de l'acide sulfurique et du sel marin, avec ou sans addition de peroxide de manganèse.

Il résulte de ce qui précède que l'action du chlore sur l'indigo bleu est analogue à celle que l'acide chromique exerce sur le même corps : en place de l'isatine, on obtient dans le premier cas la chlorisatine et la bichlorisatine. On ignore si le chlorindatmite et l'acide chlorindoptique résultent directement de l'indigo, ou si ces corps proviennent de l'action de l'acide hydrochlorique sur la chlorisatine et la bichlorisatine.

Avec le brôme et l'indigo bleu ou l'isatine, on obtient la *bromisatine* et la *bibromisatine*, substances présentant la même composition et les mêmes caractères que les corps chlorés correspondants. Les alcalis transforment la bibromisatine en *acide bibromisatique*.

Produits de l'action de la potasse sur l'isathyde et la sulfésathyde.

Ils ont été découverts et examinés par Laurent ; les conditions de leur formation ne sont pas encore bien approfondies.

Sulfasathyde. — C_{16} H_{12} N_2 O_2 S. — Lorsqu'on mélange goutte à goutte une solution de sulfésathyde avec une lessive de potasse, le liquide rougit et dépose un corps blanc et cristallin. Si, au bout de vingt-quatre heures, on lave convenablement le précipité avec de l'alcool bouillant, on obtient une poudre rose pâle, mélangée d'une petite quantité d'un corps que nous décrirons sous le nom d'*indine*.

La sulfasathyde pure est blanche, inodore, insipide, cristalline, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther ; par le refroidissement de ces solutions, elle se dépose à l'état de feuillets déliés et rectangulaires. Elle fond par la chaleur, rougit et se décompose en développant de l'hydrogène sulfurée, une huile rose, un sublimé d'aiguilles, et en laissant un

charbon volumineux. L'acide nitrique bouillant le transforme en une poudre violette; la potasse caustique le décompose également.

Indine. — $C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_2$. On met de la sulfésathyde solide dans un mortier, puis on y verse une dissolution concentrée de potasse, de manière à former une pâte que l'on triture pendant quelque temps; on ajoute peu à peu quelques gouttes de potasse, et, lorsque la teinte commence à devenir rosée, on y verse peu à peu de l'alcool, et l'on continue la trituration jusqu'à ce que la bouillie ait pris une couleur rose foncé. Quelquefois l'indine renferme une petite quantité d'une poudre blanche, légère et micacée de sulfasathyde. Sur l'indine, dont le lavage a été continué par l'eau, on verse un peu d'alcool pour chasser l'eau, on laisse égoutter le filtre, puis on en détache l'indine que l'on met dans une capsule avec une dissolution de potasse très concentrée et un peu chaude. Aussitôt l'indine se dissout en donnant une liqueur noire qui se prend au bout de quelques secondes en une bouillie d'aiguilles noires. On y verse de l'alcool absolu, et, à l'aide d'une pipette, on décante la dissolution. On lave les cristaux avec de l'alcool ordinaire, puis avec quelques gouttes d'acide hydrochlorique faible, et l'on termine le lavage par de l'eau pure. Les cristaux noirs se changent peu à peu par ces lavages en indine pure et pulvérulente.

L'indine pure est colorée en rose foncé très beau, elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther. Par la chaleur, elle se boursoufle aussitôt qu'elle commence à entrer en fusion. Elle laisse dégager une matière cristallisée en aiguilles, et il reste beaucoup de charbon. L'acide nitrique bouillant la décompose en altérant très peu sa couleur; il se dégage des vapeurs rouges. Si l'on continue l'ébullition, le nouveau produit se décompose à son tour et disparaît. L'acide sulfurique la dissout en se colorant en rouge; l'eau la précipite non altérée. Le brôme la colore en violet (*bromindine* de ERDMANN.) L'ammoniaque n'agit pas, mais la potasse l'attaque dans certaines circonstances. Elle est isomère avec l'indigo blanc.

Acide indinique. — Les cristaux noirs formés par l'action de la potasse sur l'indine sont de l'indinate de potasse. Ce dernier

se décompose aisément par l'eau et plus facilement encore par les acides. L'alcool le dissout peu et le décompose à la longue par les lavages. A l'air, il devient peu à peu rose. L'analyse a donné des quantités fort variables de potasse suivant la durée des lavages. Probablement l'acide indinique est analogue à l'acide isatique et renferme par conséquent C_{16} H_{12} N_2 O_6.

Hydrindine. — Lorsqu'on verse de la potasse en dissolution sur la sulfasathyde, celle-ci se dissout entièrement par une légère élévation de température. On obtient par le refroidissement des prismes d'hydrindine courts et d'un jaune pâle. Quelquefois tout le liquide se prend en une bouillie d'aiguilles soyeuses renfermant de la potasse et de l'hydrindine; pour en retirer cette dernière, on étend le sel d'une grande quantité d'eau et on le lave sur un filtre. Lorsqu'on chauffe longtemps l'indine avec de la potasse un peu concentrée, la couleur noire disparaît, et l'on obtient de l'hydrindinate de potasse.

En traitant l'isathyde par la potasse et un peu d'alcool, elle se dissout et la liqueur prend une belle couleur rose; elle jaunit lorsqu'on y ajoute de l'acide hydrochlorique et qu'on évapore doucement. Par le refroidissement, il se développe un mélange d'isatine et d'hydrindine que l'on sépare à l'aide d'un peu d'alcool bouillant.

L'hydrindine forme des primes quadrilatères, courts, transparents, jaune clair, insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool bouillant. L'acide nitrique la transforme en une poudre violette; l'acide sulfurique la dissout sans altération. Elle se compose de C_{32} H_{26} N_4 O_6, c'est-à-dire de 2 indine + *aq*.

Lorsqu'on la chauffe jusqu'à ce qu'elle commence à se décomposer, elle devient d'un violet brunâtre et se transforme en indine. Elle se dissout dans la potasse chaude; le liquide dépose par le refroidissement de l'hydrindinate de potasse soluble dans l'alcool; l'eau précipite le sel de cette solution en flocons volumineux; le précipité se tasse considérablement par les lavages et se reconvertit en hydrindine. Si l'on dissout celle-ci dans un grand excès de potasse, l'eau ne décompose plus le sel, mais l'acide hydrochlorique en précipite l'hydrindine. La potasse du sel n'a pas été déterminée.

Nitrindine. — Elle se forme lorsqu'on fait bouillir l'indine avec l'acide nitrique. C'est une poudre violette qui se dissout si l'on continue d'y faire agir l'acide; on la lave avec de l'eau, puis avec de l'alcool bouillant et avec de l'éther. Elle se forme aussi lorsqu'on traite l'hydrindire par de l'acide nitrique. Elle constitue une poudre d'un rouge violacé et brillant. Elle est insoluble dans l'eau, fort peu soluble dans l'alcool et l'éther. Chauffée en vase clos, elle se décompose brusquement en laissant du charbon. L'acide nitrique la décompose. La potasse la dissout avec une couleur brun foncé; l'ammoniaque est sans action sur elle. Elle est composée d'après la formule $C_{16} H_8 N_4 O_7$.

Produits de décomposition de l'isatine par l'ammoniaque.

Suivant le degré de concentration de l'ammoniaque ou de la solution d'isatine, il se forme des produits variables dont on peut au moins extraire à l'état pur la substance prédominante.

Imésatine. — On dissout de l'isatine dans l'alcool absolu et bouillant, en ajoutant même un léger excès d'isatine pulvérisée, puis on fait passer à refus dans cette dissolution chaude un courant de gaz ammoniac sec. L'excès d'isatine se dissout alors; par le repos, il se dépose des cristaux brun jaunâtre, mélangés quelquefois d'une poudre jaune brillante et pailletée. Pour éviter ce mélange, on décante. On pourrait encore séparer les paillettes par l'agitation avec l'alcool qui dissout les cristaux mieux que les paillettes.

L'imésatine est colorée en jaune foncé, inodore, insoluble dans l'eau; elle se présente sous la forme de prismes droits à base rectangulaire, assez solubles dans l'alcool bouillant et fort peu solubles dans l'éther. Elle fond par la chaleur en se boursoufflant et se décompose; il se produit de l'ammoniaque un sublimé blanc et un sublimé rougeâtre et cristallin, ainsi que beaucoup de charbon. A chaud, elle se dissout facilement dans l'alcool chargé d'acide hydrochlorique; par le refroidissement, il se dépose de l'isatine, et la solution retient de l'ammoniaque.

La potasse la dissout avec une couleur brune, et en dégage de l'ammoniaque par l'ébullition; la solution saturée par de l'acide

hydrochlorique dépose de l'isatine. L'imésatine renferme C_{16} H_{12} N_4 O_2.

Imasatine. — Lorsque dans une dissolution d'isatine dans l'alcool ordinaire, renfermant même un excès d'isatine, on verse de l'ammoniaque liquide, la liqueur prend une couleur carminée très foncée; les acides en précipitent de l'isatine. Mais si l'on abandonne la dissolution ammoniacale à elle-même dans un lieu chauffé à 4° ou à 50°, il se forme peu à peu, dans l'espace de quelques jours, un dépôt gris cristallin, ou bien formé de grains bruns arrondis. On dissout ce dépôt à chaud dans très peu de potasse, on étend la dissolution avec de l'alcool, et, après avoir filtré, on chauffe de nouveau et l'on sature par de l'acide hydrochlorique; par le refroidissement, il se dépose des cristaux qu'on lave avec de l'alcool et de l'eau.

L'imasatine pure est grisâtre, tirant souvent sur le brun ou le verdâtre; elle est tantôt cristallisée en grains lamelleux, tantôt formée de petites sphères radiées plus foncées. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'éther. L'alcool bouillant n'en dissout qu'une très petite quantité. Par la chaleur, elle se décompose au moment d'entrer en fusion. Il se dégage alors de l'ammoniaque accompagnée d'une odeur infecte, et il se sublime une matière blanche cristallisée en aiguilles. L'acide hydrochlorique bouillant ne la décompose pas; l'acide sulfurique la dissout, et l'eau occasionne dans la solution un précipité blanchâtre et gélatineux. L'acide nitrique bouillant la dissout en la décomposant. Sa composition se représente par C_{16} H_{11} N_3 O_3.

Amasatine. — En faisant réagir l'ammoniaque liquide avec ou sans alcool sur de l'isatine, à l'aide d'une chaleur modérée, il se forme, outre l'imasatine qui se dépose, l'*amasatine* et l'acide *imasatique* qui restent en dissolution. Après avoir filtré l'imasatine, on évapore la dissolution pour chasser l'alcool et l'ammoniaque; pendant cette opération, il se dépose encore de l'imasatine accompagnée d'une matière jaune qui peut renfermer de l'imasatine. On lave d'abord avec de l'eau, puis avec de l'ammoniaque fort étendue qui dissout l'acide imasatique. L'amasatine restant sur le filtre est privée d'isatine par l'ébullition avec de l'alcool.

C'est une poudre d'un très beau jaune, inodore et insipide, peu soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther. Elle fond par la chaleur et se décompose en dégageant de l'ammoniaque, et plus tard un sublimé cristallin. L'acide sulfurique la dissout déjà à froid avec une couleur violet foncé ; l'acide hydrochlorique agit de même ; la solution renferme de l'acide imasatique. L'acide nitrique la dissout immédiatement à froid et produit une couleur violette, mais qui ne tarde pas à passer au jaune, surtout par l'ébullition ; alors l'eau en précipite une matière jaune et floconneuse. Elle se dissout dans l'eau par l'ébullition prolongée en dégageant une faible odeur ammoniacale ; par l'évaporation, on obtient de l'imasatate d'ammoniaque ainsi qu'un peu d'acide imasatique.

La potasse décompose déjà à froid l'imasatine ; il se dégage de l'ammoniaque, et par l'ébullition on obtient de l'imasatate de potasse.

L'amasatine renferme C_{16} H_{14} N_4 O_3.

Acide imasatique. — On le sépare de l'amasatine, comme nous l'avons déjà dit, en décomposant par l'acide hydrochlorique la solution ammoniacale et concentrée. On lave avec de l'eau le précipité qui est d'un rouge vif, puis on le fait cristalliser dans l'alcool.

L'acide imasatique pur forme de très belles lamelles ou tables hexagones d'un rouge magnifique semblable à la couleur du biiodure de mercure. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, et encore plus soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillants. L'acide sulfurique le dissout avec une couleur violette, l'eau le précipite sans altération de cette solution. L'acide hydrochlorique le dissout aussi en se colorant en beau violet ; la dissolution évaporée donne des aiguilles violettes qui deviennent rouges par le contact de l'eau. L'acide nitrique le dissout en se colorant d'abord en violet, mais presque aussitôt cette couleur devient jaune ; si l'on met peu d'acide nitrique et qu'on chauffe seulement jusqu'à disparition de la couleur violette, on obtient par le refroidissement un nouveau corps cristallisé en aiguilles jaunes, microscopiques, insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool.

Le brome décompose l'acide imasatique. Cet acide se dissout dans la potasse avec une teinte violette ; les acides y forment un précipité jaune orangé.

L'imasatate d'ammoniaque précipite le bichlorure de mercure en rouge, le nitrate d'argent en jaune, l'alun et l'acétate de plomb en orangé ; il ne précipite pas les sels de chaux, de baryte et de magnésie.

L'acide imasatique se compose de $C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_4$. L'analyse du sel d'argent a donné 48,0 carbonne, 2,9 hydrogène et 24,5 argent.

Iméchlorisatinase. — Lorsqu'on traite une solution de chlorisatinase dans l'alcool absolu par de l'ammoniaque, il se produit un dépôt jaune et cristallin qui, jeté sur un filtre et lavé, fournit des feuillets jaunes, brillants, hexagones, peu solubles dans l'alcool bouillant, et presque insolubles dans l'éther. Ces cristaux se dissolvent dans l'eau bouillante avec dégagement d'ammoniaque. La chaleur les décompose ; il se forme de l'ammoniaque et une matière jaune cristallisée en aiguilles, en même temps qu'il reste du charbon.

L'acide hydrochlorique étendu forme avec ce corps de l'hydrochlorate d'ammoniaque. La potasse le dissout, en se colorant d'abord en rouge ; par l'ébullition, la liqueur devient jaune, de l'ammoniaque se dégage, et il se forme du chlorisatate de potasse qui donne un précipité de chlorisatine par l'acide hydrochlorique. L'iméchlorisatinase renferme $C_{16}\ H_{10}\ N_4\ O_2\ Cl_2$.

Imachlorisatinase. — Lorsqu'on fait bouillir de la chlorisatine avec de l'alcool et de l'ammoniaque, elle se dissout assez facilement, et la liqueur prend une couleur brun rouge. Cette liqueur donne au bout d'un ou deux jours des grains brun jaune. Ceux-ci étant séparés, l'eau versée dans la dissolution donne un précipité rouge pâle que l'on filtre ; l'acide hydrochlorique y forme ensuite un précipité brun rouge résineux ; enfin la solution acide donne par l'évaporation un dépôt jaune moitié cristallin, moitié résineux. Les deux premiers précipités paraissent être identiques et se composer d'imachlorisatinase ; lorsqu'on fait bouillir le second avec de l'alcool, celui-ci laisse une poudre légèrement rougeâtre, dont les propriétés ressemblent à celles de l'*imasatine*;

il renferme 52,5 carbone et 2,7 hydrogène. La formule $C_{16}H_9 Cl_2 N_3 O_3$ exige 53,0 carbone et 2,5 hydrogène.

Imabromisatinèse. — La bibromisatine mise en excès avec de l'alcool absolu et bouillant, puis soumis à un courant de gaz ammoniac, se dissout assez facilement ; par le refroidissement, il se dépose une poudre formée de paillettes jaune rougeâtre et microscopiques. Ces paillettes sont à peine solubles dans l'alcool et dans l'éther. La chaleur en dégage une matière cristallisée en aiguilles. L'acide hydrochlorique est sans action sur elles ; la potasse les dissout sans séparer de l'ammoniaque. Elles se composent de $C_{16}H_7 N_3 B_4 O_2$.

Voici le tableau des formules qui représentent les diverses combinaisons résultant de l'indigo par l'action de l'oxigène, du chlore et du brôme.

Indigo bleu.	$C_{16}H_{10}N_2O_2$.
Isatine.	$C_{16}H_{10}N_2O_4$.
Acide isatique, dans le sel d'argent.	$C_{16}H_{12}N_2O_6$.
Isathyde.	$C_{16}H_{12}N_2O_4$ (L.) $C_{16}H_{12}N_2O_3$ (E.)
Chlorisatine (chlorisatinase L.).	$C_{16}H_8 Cl_2 N_2 O_4$.
Acide chlorisatique. . .	$C_{16}H_{10}Cl_2 N_2 O_6$.
Bichlorisatine (chlorisatinèse L.).	$C_{16}H_6 Cl_4 N_2 O_4$.
Acide bichlorisatique. .	$C_{16}H_8 Cl_4 N_2 O_6$.
Bromisatine (bromisatinase L.).	$C_{16}H_8 Br_2 N_2 O_4$.
Bibromisatine (bromisatinèse L.).	$C_{16}H_6 Br_4 N_2 O_4$.
Acide bibromisatique. .	$C_{16}H_8 Br_4 N_2 O_6$.
Sulfisatine (sulfésathyde L.).	$C_{16}H_{12}S_2 N_2 O_2$.
Sulfasathyde.	$C_{16}H_{12}S N_2 O_3$.
Chlorisathyde (chlorisathydase L.).	$C_{16}H_{10}Cl_2 N_2 O_4$.

Bichlorisathyde (chlorisathydèse L.)	$C_{16}\ H_{8}\ Cl_{4}\ N_{2}\ O_{4}$.
Bromisathyde (bromisathydase L.)	$C_{16}\ H_{10}\ Br_{2}\ N_{2}\ O_{4}$.
Bibromisathyde (bromithydèse L.)	$C_{16}\ H_{8}\ Br_{4}\ N_{2}\ O_{4}$.
Indine	$C_{16}\ H_{12}\ N_{2}\ O_{2}$.
Acide indinique	$C_{16}\ H_{14}\ N_{2}\ O_{3}$.
Hydrindine	$C_{16}\ H_{13}\ N_{2}\ O_{2}{}^{1}/_{2}$.
Nitrindine	$C_{16}\ H_{13}\ N_{2}\ O_{7}$.
Chlorindine	$C_{16}\ H_{10}\ Cl_{2}\ N_{2}\ O_{2}$.
Bichlorindine	$C_{16}\ H_{8}\ Cl_{4}\ N_{2}\ O_{2}$.
Bromindine	$C_{16}\ H_{10}\ Br_{2}\ N_{2}\ O_{2}$.
Bibromindine	$C_{16}\ H_{8}\ Br_{4}\ N_{2}\ O_{2}$.
Acide chlorisathydique (chlorhydrindinase L.)	$C_{16}\ H_{13}\ N_{2}\ Cl_{2}\ O_{3}{}^{1}/_{2}$.
Acide bichlorisathydique (chlorhydrindinèse L.)	$C_{16}\ H_{11}\ N_{2}\ Cl_{4}\ O_{3}{}^{1}/_{2}$.
Imésatine	$C_{16}\ H_{12}\ N\ O_{2}$.
Imasatine	$C_{1}\ H_{11}\ N\ O_{3}$.
Acide imasatique	$C_{16}\ H_{13}\ N_{3}\ O_{4}$.
Amasatine	$C_{16}\ H_{14}\ N_{4}\ O_{3}$.
Iméchlorisatinase	$C_{16}\ H_{10}\ N_{4}\ Cl_{2}\ O_{2}$.
Imachlorisatinase	$C_{16}\ H_{9}\ Cl_{2}\ N_{3}\ O_{3}$.
Imabromisatinèse	$C_{16}\ H_{7}\ N_{3}\ Br_{4}\ O_{3}$.
Chloranile	$C_{6}\ Cl_{4}\ O_{2}$.
Acide chloranilique	$C_{6}\ Cl_{2}\ O_{3}$.
Hydrate d'acide chloranilique	$C_{6}\ Cl_{2}\ O_{3},\ H_{2}\ O$.
Chloranilammon	$C_{6}\ Cl_{2}\ N_{2}\ H_{6}\ O_{3}$.
Chloranilam	$C_{12}\ Cl_{4}\ N_{2}\ H_{6}\ O_{6}$.
Acide chlorindoptique (identique à l'acide chlorophénisique L.)	$C_{12}\ Cl_{6}\ H_{4}\ O$.
Hydrate d'acide chlorophénisique	$C_{12}\ Cl_{6}\ H_{4}\ O,\ H_{2}\ O$.

Acide chlorindoptique chloré.. . . . . C_{12} Cl_{10} O.

Hydrate d'ac. chlorind. chloré (acide chlorophénusique L.). . . . C_{12} Cl_{10} O, H_2 O.

Produits de décomposition de l'indigo par l'acide nitrique.

Acide anilique ou *indigotique*. — C_{14} H_8 N_2 O_9, H_2 O. — Lorsqu'on introduit de l'indigo en poudre fine dans un mélange bouillant de 1 partie d'acide nitrique fumant et de 10 à 15 parties d'eau, tant qu'il se développe du gaz, on obtient, entre autres, trois produits particuliers, savoir : de l'acide anilique qui se dissout dans le liquide bouillant, une autre matière acide, brun rouge et oléagineuse, qui reste également en dissolution, et une matière brune et résinoïde. La proportion de cette dernière substance est d'autant moindre que l'indigo est plus pur. Par le refroidissement la solution dépose l'acide anilique. On le purifie en le faisant cristalliser, puis, après l'avoir dissous dans l'eau, on ajoute à la solution bouillante de l'acétate de plomb neutre ou basique, jusqu'à ce que le précipité, brun d'abord, commence à prendre une teinte plus claire. L'anilate de plomb reste alors en dissolution ; on l'obtient par l'évaporation à l'état cristallisé. Après l'avoir décoloré par du charbon, on le décompose par l'acide sulfurique ; de cette manière l'acide anilique s'obtient à l'état de pureté.

L'acide anilique, en cristallisant dans l'eau, donne une bouillie d'aiguilles blanches ou jaunâtres, volumineuses, et qui se contractent beaucoup par la dessiccation. Il fond aisément et se prend par le refroidissement en une masse cristalline, composée de tables hexagones. Il se sublime à une douce chaleur en aiguilles blanches sans laisser de résidu. Sa saveur est âcre et légèrement acide. Il rougit le tournesol. Par un échauffement brusque, il se décompose en dégageant de l'acide carbonique (3 volumes) et du gaz azote (1 volume), et en laissant un résidu charbonneux.

L'acide nitrique le décompose en acide oxalique et en acide nitro-picrique. Mis en contact avec de l'eau et du zinc métallique, il donne une solution rouge, d'où se déposent des flocons d'un rouge de sang.

Le chlore, l'acide hydrochlorique et l'acide sulfurique dilué n'altèrent pas l'acide anilique.

Il se dissout dans 1000 parties d'eau froide; il se dissout aisément dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Suivant les analyses de DUMAS, l'acide anilique renferme C_{14} H_8 N_2 O_9 + H_2 O; dans les sels de cet acide, l'eau d'hydratation est remplacée par un équivalent d'oxide métallique.

Le sel ammoniacal cristallise très bien; sa formule se représente par C_{14} H_8 N_2 O_9 + N_2 H_8 O. Le sel d'argent est soluble et cristallise; il contient C_{14} H_8 N_2 O_9 + Ag O. Avec l'oxide de plomb, l'acide anilique donne un sel neutre soluble, et deux sels basiques insolubles: C_{14} H_8 N_2 O_9 + 2 Pb O et 2 C_{14} H_8 N_2 O_9 + 3 Pb O.

Acide nitro-picrique (picrique, carbazotique, nitro-phénisique, amer de Welter). — C_{12} H_4 N_6 O_{13}, H_2 O. — Cet acide se forme par l'action de l'acide nitrique sur l'acide anilique, l'indigo, la salicine, la coumarine, la soie et plusieurs autres substances.

Pour le préparer, on introduit, par petites portions, de l'indigo dans 10 à 12 parties d'acide nitrique de 1,43 et bouillant; il ne faut pas employer des proportions plus fortes, car sans cela le mélange s'enflamme et fait explosion. L'indigo se dissout avec une couleur brun rouge; on y ajoute une nouvelle portion d'acide nitrique, et l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes. Par le refroidissement du mélange l'acide nitro-picrique cristallise à l'état impur. On le purifie en le dissolvant dans la potasse et précipitant par de l'acide nitrique.

La salicine, traitée par de l'acide nitrique concentré, donne également des cristaux d'acide nitro-picrique. (DOEBEREINER, PIRIA.)

L'acide nitro-picrique, cristallisé dans l'eau, se présente sous la forme de feuillets jaune clair, doués de peu d'éclat; cristallisé dans l'acide nitrique étendu, il s'obtient sous forme de cristaux octaédriques, durs et brillants, qui ternissent par les lavages à l'eau. Les cristaux se dissolvent difficilement dans l'eau froide, ils se dissolvent mieux dans l'eau bouillante, avec une couleur jaune; l'addition de l'acide nitrique en diminue la solubilité. Ils

se dissolvent aussi dans l'alcool et l'éther. Les solutions ont une saveur à la fois acide et fort amère.

Par une douce chaleur, l'acide nitro-picrique fond et se sublime sans résidu; il se décompose au contraire par une chaleur brusque en faisant explosion. Il se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré; l'eau l'en reprécipite sans altération. Lorsqu'on ajoute du peroxide de manganèse à la solution sulfurique, il s'en développe d'abondantes vapeurs nitreuses.

Suivant les analyses de DUMAS et de MARCHAND, l'acide nitro-picrique cristallisé est composé d'après la formule C_{12} H_4 N_6 O_{13}, H_2 O. Dans les sels neutres, son eau d'hydratation est remplacée par un équivalent d'oxide métallique.

Tous les *nitro-picrates* explosionnent par l'action de la chaleur ; ceux à base d'alcali détonent, quand on les chauffe progressivement, en développant une vive lumière. Les nitro-picrates solubles, bouillis avec un excès de potasse caustique, ou saturés par de l'hydrogène sulfuré en présence d'un alcali, perdent leur couleur jaune et brunissent; lorsqu'on les chauffe avec des sulfures solubles, l'acide nitro-picrique se décompose et il se dégage de l'ammoniaque. La même décomposition se manifeste lorsqu'on abandonne les solutions alcalines des nitro-picrates en contact avec de la chaux et du protosulfate de fer ; on obtient ainsi un liquide couleur de sang, et qui renferme un nouvel acide en combinaison avec de la chaux. Ce liquide donne, avec les sels de plomb, un précipité brun qui explosionne par l'échauffement, et d'où l'on peut extraire l'acide au moyen de l'hydrogène sulfuré. Le nouvel acide est peu soluble dans l'eau ; il est assez soluble dans l'alcool, et donne, avec les alcalis, des dissolutions amères, d'un rouge de sang.

Tous les sels solubles de l'acide nitro-picrique ont de l'amertume. Les solutions concentrées des sels à base d'alcali donnent, par l'acide nitrique, des cristaux d'acide nitro-picrique.

Le sel de potasse a été employé avec succès dans la guérison des fièvres intermittentes. (BRACONNOT.)

Le nitro-picrate d'ammoniaque cristallise en beaux prismes hexagones, jaunes, et qui présentent, à la lumière solaire, un re-

flet irisé. Il est fort soluble. Sa formule est $C_{12} H_4 N_6 O_{13}, N_2 H_8 O$. (DUMAS, MARCHAND.)

Le nitro-picrate de potasse, $C_{12} H_4 N_6 O_{13}, KO$ (DUMAS, MARCHAND), forme de longs prismes, jaunes et châtoyants ; il se dissout dans 260 parties d'eau froide et dans 14 parties d'eau bouillante.

Le sel de soude est fort soluble.

Avec la baryte et la strontiane, l'acide nitro-picrique forme des sels neutres solubles et des sels basiques insolubles. Le sel neutre, tant à base de baryte qu'à base de chaux, renferme 5 atomes d'eau de cristallisation, dont 4 se dégagent à 100°. Les sels basiques contiennent, pour 1 atome d'acide anhydre, 2 atomes de baryte ou de chaux.

Le sel d'argent renferme $C_{12} H_4 N_6 O_{13}, Ag O$ (DUMAS). Il est soluble dans l'eau et s'obtient cristallisé.

Les nitro-picrates à base d'alcali donnent des précipités insolubles et cristallins avec les sels de plomb, de cuivre et de protoxide de mercure.

Produits de décomposition de l'indigo bleu par les alcalis.

Lorsqu'on ajoute de l'indigo en poudre fine à une solution concentrée et bouillante de potasse (d'une densité de 1,45), il s'y dissout rapidement, sans dégagement de gaz, avec une couleur brun rouge. En évaporant davantage la solution, on y remarque bientôt la formation de cristaux brillants, et qui ont la même couleur que le liquide. Par le refroidissement, celui-ci se prend alors en une masse cristalline, soluble dans l'eau avec une couleur brune, et dans l'alcool avec une couleur vert foncé.

La solution aqueuse et diluée se comporte à l'air comme une cuve d'indigo ; elle se couvre d'une pellicule irisée d'indigo bleu, qui se dépose en partie à l'état cristallin. Si l'on neutralise la plus grande partie de la potasse par un acide minéral, tant qu'il se forme un précipité vert bleuâtre, qu'on filtre la solution jaune doré, et qu'on la sursature par de l'acide acétique, on obtient un précipité volumineux et floconneux, de couleur brune. Ce précipité renferme, d'après FRITSCHE, un nouvel acide auquel ce chimiste donne le nom d'*acide chrysanilique*.

La solution alcoolique de l'indigo décomposé par la potasse est d'un vert foncé, et dépose à l'air de l'indigo bleu; elle donne également avec les acides un précipité d'acide chrysanilique. Mais lorsqu'elle a été longtemps abandonnée à l'air, l'oxigène y détermine la formation de l'*acide anthranilique.*

*Suivant les expériences de GERHARDT, la potasse en fusion dissout l'indigo brut avec dégagement d'hydrogène et d'ammoniaque, et donne des produits qui varient suivant la température à laquelle on opère. Lorsqu'on distille le résidu avec de l'acide sulfurique, on recueille un liquide aqueux chargé d'acide valérianique, d'acide acétique, et d'un autre acide cristallisé en aiguilles minces et sublimables. Quelquefois aussi, surtout lorsqu'on a fortement chauffé, il passe de l'acide hydrocyanique.

Acide chrysanilique. — Pour préparer cette substance, on étend d'eau la solution de l'indigo bleu traité par la potasse concentrée, et on la sursature légèrement par un acide; on lave le précipité produit, on le met encore humide dans un flacon, et on l'agite avec un volume d'éther égal au sien; il se produit alors une solution jaune doré que l'on décante avec un siphon pour l'abandonner à l'évaporation spontanée. On peut aussi mettre le précipité lavé dans de l'eau bouillante; il se fond alors en une masse brun rouge et résinoïde, qui, dissoute dans l'éther, dépose la substance en question dans un état de plus grande pureté.

L'acide chrysanilique, tel qu'on l'obtient par la dessiccation du précipité occasionné par les acides, se présente sous la forme d'une masse amorphe, de la couleur du kermès. L'éther le donne avec une couleur jaune rougeâtre. Il se dissout dans les alcalis avec une couleur jaune; sa solution verdit par un excès d'alcali, et sépare une pellicule vert clair, qui, examinée au microscope, présente des traces de texture cristalline.

Maintenu en ébullition avec des acides minéraux dilués, il se colore en rouge de sang; le liquide devient de plus en plus foncé et dépose, après le refroidissement, des aiguilles noir bleuâtre, tandis que de l'acide anthranilique reste en dissolution.

A en juger par les analyses de FRITSCHE, l'acide chrysanilique est un mélange de plusieurs corps, car, dans 6 analyses, le carbone variait entre 66,08 et 69,06 pour cent. Ses propriétés

sont celles d'une résine. Il n'agit pas sur les couleurs végétales, et ne forme pas de combinaisons neutres avec les alcalis.

L'analyse d'une combinaison plombique obtenue en précipitant par un sel de plomb la dissolution alcaline de l'acide chrysanilique a donné, pour 1 atome de plomb, 28 atomes de carbone ; celle d'une combinaison d'oxide de zinc a donné 42 atomes de carbone pour 1 atome d'oxide de zinc ; et une autre, seulement 14 atomes de carbone pour la même proportion d'oxide de zinc.

Le corps noir bleuâtre, formé par l'action des acides minéraux sur l'acide chrysanilique, n'avait pas non plus de composition constante; son carbone variait entre 66,85 et 76,89 pour cent. La dessiccation à l'air paraît lui faire éprouver une certaine altération ; car, à l'état humide, il se dissout dans l'alcool avec une couleur pourpre, à reflet bleu et irisé, et quand une fois il a été desséché, il s'y dissout avec une couleur brun rouge, en laissant un résidu. De même lorsqu'il est humide, il s'altère à l'air en séparant de l'indigo bleu, et cette décomposition ne s'effectue que fort doucement dans la matière desséchée.

On voit, d'après cela, que les conclusions de FRITSCHE, sur la formation de l'acide chrysanilique, déduites de l'analyse de la matière sèche, sont dénuées de fondement. Ce chimiste attribue à ce corps la formule $C_{28} H_{22} N_4 O_6$; les acides minéraux le décomposeraient en acide anthranilique et dans cette matière noire dont nous avons parlé. Cette dernière aurait pour formule $C_{14} H_{10} N_2 O_2$; le calcul exige, pour son carbone, 66,48 centièmes.

Acide anthranilique. — $C_{14} H_{12} N_2 O_3 H_2 O$. — Pour préparer cet acide on maintient en ébullition de la potasse caustique (d'une densité de 1,35) avec de l'indigo bleu ; de temps à autre on étend d'eau le mélange à mesure qu'il s'épaissit. Avant que tout l'indigo ait disparu, on ajoute au liquide bouillant du peroxide de manganèse en poudre fine, jusqu'à ce qu'une certaine portion, étendue d'eau et abandonnée à l'air, ne dépose plus d'indigo bleu. Alors le liquide, sursaturé par un acide, ne donne plus qu'un léger précipité brun grisâtre ; il renferme de l'anthranilate de potasse et un grand excès de potasse caustique.

On y ajoute un excès d'eau bouillante, on sursature par de l'acide sulfurique dilué, et, après avoir séparé le précipité à l'aide du filtre, on ajoute de la potasse à la partie filtrée et acide, de manière à la neutraliser. Ensuite on évapore à siccité. Le résidu renferme du sulfate et de l'anthranilate de potasse, ainsi qu'une matière colorante brune. L'alcool chaud en extrait l'anthranilate et cette matière brune, sans dissoudre le sulfate. On chasse ensuite l'alcool de la liqueur spiritueuse, on dissout le résidu dans l'eau, et on le sursature par de l'acide acétique; il se dépose alors des cristaux orangés d'acide anthranilique impur. On les transforme en sel de chaux, on dissout l'anthranilate de chaux dans l'eau chaude, et l'on ajoute de l'acide acétique à la solution pendant qu'elle est encore chaude.

L'hydrate d'acide anthranilique cristallise alors par le refroidissement à l'état de feuillets jaunâtres, réguliers, transparents, terminés par des sommets dièdres, doués de beaucoup d'éclat, et souvent longs d'un demi-pouce. Une solution saturée du sel de chaux, décomposée par l'acide acétique, dépose cet acide à l'état d'aiguilles à quatre ou à six pans, blanches et fort amères.

L'acide anthranilique fond à une douce chaleur et se sublime en feuillets brillants et réguliers, ressemblant beaucoup à l'acide benzoïque. Mélangé avec du verre en poudre grossière et soumis à une distillation brusque, il se décompose en acide carbonique et en une substance oléagineuse, exempte d'oxigène, que nous décrirons plus bas, dans le chapitre des alcaloïdes, sous le nom d'*aniline*.

Il est peu soluble dans l'eau froide, fort soluble dans l'alcool et l'éther; ses dissolutions ont la saveur de l'acide benzoïque et réagissent acide.

D'après les analyses de Fritsche, confirmées par J. L., l'acide anthranilique cristallisé a pour formule $C_{14}\ H_{12}\ N_2\ O_3$, $H_2\ O$; dans le sel d'argent, l'eau d'hydratation est remplacée par 1 équivalent d'oxide d'argent.

L'acide anthranilique impur, tel qu'on l'obtient dans la préparation que nous venons de décrire, donne, quand on le fait bouillir avec du lait de chaux, une solution jaunâtre et limpide, qui, décolorée par le charbon animal, dépose, après le refroidisse-

ment, des cristaux rhomboédriques et incolores d'*anthranilate de chaux*. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide et se dissout assez bien dans l'eau bouillante.

Une solution de ce sel de chaux, diluée et mélangée à l'ébullition avec du nitrate d'argent, fournit un précipité composé de lamelles cristallines et brillantes, solubles dans beaucoup d'eau et cristallisant sans s'altérer. Leur formule s'exprime par C_{14} H_{12} N_2 O_3, *Ag* Q.

En comparant la composition de l'indigo bleu avec celle de l'acide anthranilique supposé anhydre, on remarque que l'indigo, pour lui donner naissance, perd 2 atomes de carbone, et s'assimile 1 équivalent d'eau. On n'a pas examiné ce que devient le carbone ainsi éliminé.

CARMINE.

Ce principe constitue la matière colorante de la cochenille (*Coccus Cacti*); il a été isolé pour la première fois, en 1818, par PELLETIER et CAVENTOU.

Pour l'obtenir, on fait digérer la cochenille en poudre avec de l'éther, afin d'en extraire toute la matière grasse ; puis on épuise le résidu par de l'alcool bouillant, et l'on évapore l'alcool d'abord dans une cornue, et à la fin à l'air libre. On traite le résidu à froid par de l'alcool absolu ; il reste un dépôt brun qu'on sépare du liquide ; on ajoute à celui-ci son volume d'éther, de manière à précipiter la matière colorante; une substance jaune particulière reste en dissolution.

La carmine forme des grains rouge-pourpre et cristallins ; quelquefois aussi on l'obtient à l'état d'une masse sirupeuse d'un rouge écarlate. Elle est très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

Sa solution aqueuse est précipitée par les acides en jaune rougeâtre ; les alcalis la colorent en violet sans la précipiter. Avec l'alumine elle donne une laque d'un beau rouge (*carmin*).

Elle se décompose par la chaleur en donnant des vapeurs ammoniacales.

Suivant PELLETIER, elle renferme 49,33 carbone, 6,66 hydrogène, 40,45 oxigène et 3,56 azote.

(Voir, pour diverses préparations du carmin, *Magaz. f. Pharm.*, tome VI, page 12; pour l'*érythrogène* de Bizio, *Archiv. des Apotheker-Vereins im nordl. Deutschl.*, tome IV, cahier 3.)

ALOÈS.

L'aloès du commerce est le suc épaissi de plusieurs variétés du genre *Aloe* (*soccotrina, perfoliata, spicata*). C'est un médicament fort estimé et souvent employé dans l'art de guérir.

Il renferme une matière azotée particulière qui se distingue principalement par ses réactions avec l'acide nitrique.

On prépare les bonnes sortes d'aloès en desséchant au soleil le suc qui s'écoule naturellement des feuilles dont on a coupé la pointe. L'extrait obtenu par l'ébullition ou l'expression des feuilles est moins recherché.

L'aloès succotrin (du nom de l'île Socotorah) s'emploie de préférence aux autres variétés; il se rencontre dans le commerce sous forme de grosses masses rouge brun, à cassure conchoïde, diaphanes et rouges en lames minces; les faces de cassure sont brillantes. Il se réduit aisément en une poudre jaune, couleur de safran, et possède l'odeur de la myrrhe. Sa saveur est franchement amère et très persistante.

Il se dissout parfaitement dans l'alcool et dans l'eau bouillante; sa solution aqueuse, saturée à chaud, dépose par le refroidissement une matière brune et pulvérulente qui se redissout dans l'eau bouillante et s'y dépose de nouveau sans altération.

Amer d'aloès.

L'extrait aqueux de l'aloès, fait à froid, renferme le principe actif de ce médicament; le résidu insoluble est assez amer, et présente les mêmes caractères que le dépôt produit dans les solutions chaudes. Ce dernier est résinoïde et se dissout complétement dans l'eau bouillante.

Préparé à froid et à l'abri de l'air, l'extrait d'aloès est jaune; au contact de l'air il brunit; il donne, par l'évaporation, une masse brunâtre et diaphane, fort amère, soluble en petite quantité dans l'éther, fort soluble dans l'eau et l'alcool. La solution

aqueuse est sans action sur les couleurs végétales; l'acide sulfurique la précipite sous forme de résine.

BRACONNOT emploie l'oxide de plomb pour purifier davantage la partie de l'aloès insoluble dans l'eau froide; il ajoute cet oxide à la solution de l'aloès succotrin préparée à froid et bouillante. Le liquide filtré fournit, selon le même chimiste, le principe amer à l'état de pureté.

WINCKLER sature l'extrait bouillant de l'aloès par du sulfate de soude et laisse refroidir; puis il filtre pour séparer le dépôt et les cristaux, et évapore davantage; l'amer d'aloès se sépare alors à la surface du liquide sous la forme d'une résine. En dissolvant celle-ci dans l'alcool et évaporant à siccité, on obtient un extrait jaune-clair, dont la quantité s'élève à peu près à 34 pour cent de l'aloès employé.

Toutes les recherches faites jusqu'à présent sur ce corps sont fort incomplètes et demandent à être reprises. Le dépôt, considéré ordinairement comme de la résine, se dissout aisément dans les alcalis et même dans l'eau de chaux; il paraît être le résultat de l'action de l'air sur la partie soluble dans l'eau froide; la solution alcaline est précipitée par les acides.

Une solution aqueuse de l'aloès, préparée à froid, est précipitée en brun par l'acétate neutre de plomb; lorsque ce sel n'occasionne plus de précipité, l'acétate basique produit, dans le liquide filtré, un nouveau précipité jaune clair, de sorte que si l'on neutralise chaque fois par de l'ammoniaque l'acide mis en liberté, on peut entièrement faire disparaître l'amertume de la dissolution. Les alcalis rendent plus foncée la teinte de la solution aqueuse, les persels de fer produisent le même effet.

L'aloès, soumis à la distillation sèche ou fondu avec de l'hydrate de potasse, donne de l'ammoniaque en abondance.

Produits de décomposition de l'aloès par l'acide nitrique.

Lorsqu'on traite à chaud l'aloès par de l'acide nitrique, il se forme une série de produits dont la composition dépend de la concentration de l'acide et de la durée de l'action. L'acide nitrique dilué donne de l'*amer d'aloès artificiel,* et ce corps se transforme, par l'action prolongée d'un acide plus fort, en *acide chry-*

sammique, et enfin en *acide chrysolépique*. Les recherches les plus remarquables faites à cet égard sont dues à BRACONNOT et à SCHUNCK ; le premier chimiste a découvert l'amer d'aloès, les deux autres produits ont été obtenus par SCHUNCK.

Amer d'aloès artificiel ou *acide polychromatique*. — On chauffe dans une cornue 1 partie d'aloès succotrin avec 8 parties d'acide nitrique de 1,25 densité ; la réaction est fort violente et accompagnée d'un dégagement de vapeurs nitreuses. On évapore à consistance de sirop la dissolution jaune foncé et on l'étend d'eau froide ; l'amer d'aloès se précipite alors à l'état impur. On le purifie par des lavages à l'eau, jusqu'à ce que le liquide qui, passe prenne une couleur pourpre. Les eaux de lavage retiennent beaucoup d'acide oxalique.

Lorsqu'il a été bien lessivé, l'amer d'aloès artificiel se présente à l'état d'une poudre jaune ou brune, d'une saveur amère et fort astringente, et rougissant le tournesol. Il se dissout dans 800 à 850 parties d'eau, avec une couleur pourpre ; il s'y dissout mieux par l'ébullition. Les acides colorent sa solution en jaune.

Par la distillation sèche, il se décompose avec explosion et dégagement de lumière.

Il se dissout à chaud dans les acides étendus et s'en sépare par le refroidissement ou lorsqu'on y ajoute de l'eau.

Sa solution aqueuse et bouillante communique à la soie une teinte pourpre foncé, tirant un peu sur le brun ; si l'étoffe a été d'abord mordancée avec des sels de cuivre, d'étain, ou avec de l'alun, on peut y fixer toutes les nuances de brun, de bleu, de violet, de vert et de jaune. Ces teintes résistent à l'eau de savon ; toutefois la lumière les fait pâlir à la longue. La laine se teint par ce corps en rouge noirâtre.

L'amer d'aloès artificiel se dissout aisément dans les liqueurs alcalines et aqueuses avec une couleur brun rouge. Lorsqu'on ajoute une solution de chlorure de barium à une solution alcaline et saturée de ce corps, il se produit un précipité rouge brun, et le liquide surnageant conserve sa teinte rouge foncé. Le précipité et le liquide renferment deux corps distincts, doués de propriétés acides, et qu'il faut considérer comme les principes essentiels de

l'amer d'aloès artificiel ; l'un a reçu de SCHUNCK le nom d'*acide aloétique*, et l'autre celui d'*acide aloérétinique*.

L'acide aloérétinique se trouve en combinaison avec la baryte, dans le précipité rouge brun, et peut en être extrait au moyen de l'acide nitrique. Ses combinaisons avec les oxides des métaux pesants sont, en grande partie, insolubles et de couleur brune ; celles avec la potasse et la soude ne cristallisent pas, mais donnent, à l'évaporation, des masses épaisses et gélatineuses, de la même couleur.

On obtient l'acide aloétique en ajoutant de l'acide nitrique au liquide séparé par le filtre du précipité barytique ; il se dépose alors à l'état d'une poudre jaune clair, non cristalline, et qui donne avec les bases des sels rouges, en grande partie solubles. La solution saturée de cet acide dans la potasse donne par l'évaporation et le refroidissement de petites aiguilles brillantes, d'un rouge de sang foncé ; par l'évaporation spontanée, on les obtient d'une assez belle dimension et d'une couleur de rubis.

La composition de ces deux acides n'a pas encore été déterminée.

Acide chrysammique. — C_{15} H_2 N_4 O_{12}, H_2 O. (SCHUNCK.) — Pour préparer cet acide, on délaie 1 partie d'aloès dans 8 parties d'acide nitrique de 1,37, et l'on chauffe la masse dans une grande capsule en porcelaine jusqu'à ce que la première réaction soit passée; ensuite on verse le liquide dans une cornue et l'on en chasse par la distillation les $\frac{2}{3}$ de l'acide nitrique. On ajoute au résidu une nouvelle portion de 3 ou 4 parties d'acide nitrique, et l'on maintient le tout, pendant quelques jours, à une température voisine de l'ébullition, tant que l'on observe encore un dégagement de gaz. Enfin, dès que la plus grande partie de l'acide nitrique s'est volatilisée, on ajoute de l'eau au résidu tant qu'il se forme un précipité. Le précipité est de l'acide chrysammique ; le liquide retient de l'acide chrysolépique et de l'acide oxalique.

L'acide chrysammique ainsi obtenu est impur ; il renferme de l'acide nitrique, de l'acide chrysolépique, et, si l'on n'a pas employé assez d'acide nitrique, un mélange d'acide aloétique et d'acide aloérétinique. On enlève par un lavage bien complet les trois premiers acides ; l'acide chrysammique reste alors à l'état

d'une poudre brillante, pailletée et d'un jaune verdâtre; lorsqu'il est souillé d'acide aloëtique ou aloérétinique il ne présente jamais cet aspect.

Son sel de potasse, dissous à l'état de pureté dans l'eau bouillante et décomposé par l'acide nitrique, occasionne la formation d'un précipité jaune, qui, lavé et desséché, représente l'acide chrysammique pur.

Ce corps est jaune doré et se compose de petites paillettes brillantes, peu solubles dans l'eau froide et un peu plus solubles dans l'eau bouillante. Sa dissolution est d'un rouge pourpre et amère.

Il se dissout aisément dans l'alcool et l'éther, ainsi que dans l'acide nitrique bouillant et dans les autres acides minéraux. Il explosionne vivement par la distillation sèche, avec une flamme claire et fuligineuse, et en répandant l'odeur des amandes amères, ainsi que des vapeurs nitreuses.

Quand on le chauffe dans le chlore gazeux, il développe de l'acide hydrochlorique.

Par la potasse fondante, il dégage de l'ammoniaque; ce dégagement se manifeste aussi par l'ébullition de l'acide chrysammique avec une lessive de potasse concentrée.

L'acide chrysammique se dissout aisément dans l'acide nitrique fumant; à chaud, le mélange développe beaucoup de gaz. Lorsqu'il a été longtemps maintenu en ébullition, il s'y dépose, par le refroidissement, de petites écailles jaune doré qui donnent avec la potasse une combinaison insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante, et avec la soude une combinaison soluble et cristallisant en petites aiguilles vert doré.

Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide chrysammique s'y dissout avec une teinte brun foncé et sans dégagement d'acide sulfureux. Le mélange étendu d'eau et refroidi dépose de petites aiguilles noir grisâtre, douées de l'éclat du diamant, et qui se dissolvent dans l'eau avec une couleur brune. Leur dissolution, mélangée avec de l'acide nitrique, donne des feuillets jaunes, très brillants et différents de l'acide chrysammique.

Dans les combinaisons de l'acide chrysammique avec la potasse, la baryte et l'oxide plomb, l'équivalent d'eau d'hydratation

de l'acide se trouve remplacé par 1 équivalent d'oxide métallique. Ces sels se distinguent par le peu de solubilité et font explosion par l'échauffement. Les acides minéraux les décomposent et mettent l'acide chrysammique en liberté.

Pour obtenir le *chrysammate de potasse,* on fait bouillir avec 20 parties d'eau l'acide impur obtenu dans le traitement de l'aloès par l'acide nitrique ; on y ajoute une solution de carbonate de potasse, jusqu'à ce que le tout soit dissous ; on filtre et on laisse refroidir, de manière que le chrysammate de potasse cristallise. On lave les cristaux grenus avec de l'eau, jusqu'à ce que les eaux de lavage aient une teinte rouge clair. Enfin on fait cristalliser une seconde fois le sel ainsi purifié de l'aloétate et de l'aloérétinate de potasse.

Une solution de ce sel, saturée et bouillante, le dépose, par le refroidissement, à l'état d'une poudre cristalline d'un beau cramoisi ; lorsqu'on la refroidit doucement, le sel s'obtient en petits feuillets vert doré, semblables à la murexide. Il se dissout dans 1250 parties d'eau froide ; la solution est d'un rouge pourpre.

Le *sel de soude* et le *sel de magnésie* ressemblent au précédent par leurs propriétés.

Le *chrysammate de chaux* et le *chrysammate de baryte* sont d'un rouge foncé, grenus, cristallins et fort peu solubles.

Le *sel à base de plomb* est rouge brique, le *sel d'argent* est brun-foncé ; l'un et l'autre sont insolubles.

Le *sel de deutoxide de cuivre* est soluble dans l'eau bouillante et cristallisable ; le *sel de zinc* se comporte de même.

Tous ces sels, frottés avec un polissoir, prennent un éclat jaune et métallique.

Acide chrysammique et *ammoniaque.* — L'acide chrysammique se dissout à chaud dans l'ammoniaque aqueuse avec une teinte pourpre foncé et dépose, par le refroidissement, de petites aiguilles vert foncé. Ces cristaux diffèrent chimiquement des autres chrysammates. Dissous dans l'eau bouillante, ils donnent avec les sels métalliques des précipités dont la composition et les caractères diffèrent entièrement de ceux des chrysammates correspondants. Lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique à la solution chaude, elle devient d'un pourpre clair, sans déposer d'acide

chrysammique; ce n'est qu'en se refroidissant qu'elle dépose des lamelles noires et à éclat de diamant, qui, bouillies avec de l'acide nitrique ou avec de la potasse, se transforment de nouveau en acide chrysammique, en perdant de l'ammoniaque. Ce corps mérite d'être examiné davantage.

Acide chrysolépique. — On évapore à cristallisation l'eau-mère acide et les eaux de lavage obtenues dans la préparation de l'acide chrysammique; puis on lave les cristaux à l'eau froide pour en séparer l'acide oxalique. Le résidu se compose d'acide chrysolépique pur, cristallisé en écailles ou en feuillets lisses et jaunes; quelquefois cependant il est mélangé avec de l'amer d'aloès artificiel qui est en poudre jaune et non cristalline. Dans ce dernier cas, il faut transformer le produit en sel de potasse et ajouter de l'acide nitrique à sa solution bouillante. L'acide chrysolépique cristallise alors par le refroidissement.

Les cristaux de l'acide chrysolépique sont jaune doré et plus foncés que l'acide nitro-picrique avec lequel ils partagent beaucoup de propriétés.

L'acide chrysolépique est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante. Sa solution, faite à chaud, le dépose par le refroidissement sous forme de poudre jaune et privée d'éclat. En cristallisant dans l'acide nitrique, il n'en est pas altéré.

Chauffé dans un tube, cet acide fond, à l'état sec, en un liquide brun et épais qui devient cristallin par le refroidissement; par un échauffement prolongé il se volatilise en répandant des vapeurs qui irritent fortement la poitrine. Lorsqu'on le chauffe brusquement il se décompose avec une explosion violente en déposant du charbon.

Quand on le chauffe dans le chlore gazeux, il ne donne pas de vapeurs hydrochloriques. Chauffé avec une lessive de potasse, il donne, vers la fin, de l'ammoniaque. L'acide sulfurique concentré le dissout sans l'altérer.

Suivant l'analyse de SCHUNCK, l'acide chrysolépique a la même composition que l'acide nitro-picrique; sa formule se représente par $C_{12}\ H_4\ N_6\ O_{13}$; $H_2\ O$. Mais ses sels diffèrent des nitro-picrates particulièrement en ce que le sel de potasse est bien

plus soluble que le nitro-picrate à même base; ils détonent du reste par la chaleur avec la même violence.

Le *chrysolépate de potasse* a la même composition que le nitro-picrate. Lorsqu'on neutralise par du carbonate de potasse les cristaux d'acide chrysolépique brut, purifiés d'acide oxalique par les lavages, on obtient d'abord une croûte cristalline de chrysolépate de potasse, et plus tard un mélange de ce sel et d'aloérétinate. Ce dernier s'y trouve à l'état de flocons légers qu'on peut aisément enlever avec de l'eau.

On obtient le chrysolépate de potasse, par plusieurs cristallisations, à l'état de longues aiguilles, brillantes et d'un jaune empyreumatique; les cristaux présentent un reflet violet et métallique. Une solution concentrée et chaude le dépose à l'état de paillettes.

Le *sel de soude* est plus soluble que le précédent; il cristallise en aiguilles allongées et pointues; les faces des cristaux sont striées et présentent un reflet vert et métallique.

Le *sel ammoniacal* cristallise en aiguilles brunes.

Le *sel de baryte* est très soluble et s'obtient aisément en prismes raccourcis d'un jaune foncé.

Le *sel d'argent* est peu soluble, cristallisable, et s'obtient en aiguilles d'un rouge brun foncé et qui présentent un reflet irisé jaune et vert.

Une solution concentrée et bouillante du sel de soude ou de potasse, mélangée avec de l'acétate de plomb, dépose des feuillets jaunes et très brillants, composés d'une combinaison de chrysolépate de plomb basique et d'acétate neutre de plomb : $2(C_{12}H_4N_6O_{13}), 3PbO + C_4H_6O_3, PbO$. Bouillis avec de l'eau, ces cristaux perdent leur aspect cristallin et se transforment en une poudre jaune qui se dissout de nouveau dans un excès d'une solution saturée d'acétate de plomb, en donnant les mêmes cristaux. Ceux-ci se dissolvent aisément dans l'acide acétique étendu; la solution, évaporée à consistance de sirop, dépose de petits feuillets brun foncé, d'un éclat métallique et qui sont probablement le chrysolépate de plomb neutre.

La formation de ces sels de plomb est caractéristique pour l'acide chrysolépique; le nitro-picrate de potasse donne avec

l'acétate de plomb un précipité jaune et pulvérulent, à peine soluble dans l'eau.

Dans le traitement de l'aloès par l'acide nitrique, il passe, à la distillation, un corps volatil ayant l'odeur des amandes amères. BOUTIN paraît l'avoir préparé; toutefois il n'en a pas décrit les propriétés, et SCHUNCK, qui s'est occupé du même sujet, n'est point parvenu à l'obtenir.

ASPARAGINE.

Formule à l'état cristallisé : $C_8 N_4 H_{16} O_6 + 2aq$. (J.-L., MARCHAND.)

Formule du corps séché à 120° : $C_8 N_4 H_{16} O_6$.

Synonymes : *asparamide*, *althéine*, *agédoïle*.

L'asparagine fut découverte en 1805 par VAUQUELIN et ROBIQUET. Plus tard ce dernier chimiste trouva dans le bois de réglisse une substance cristallisable à laquelle CAVENTOU a donné le nom d'*agédoïle*, et BACON observa dans la racine de guimauve un principe cristallin qu'il prenait pour un alcali. Mais HENRY et PLISSON ont démontré par des expériences exactes que toutes ces substances sont identiques.

L'asparagine se rencontre en effet dans les pousses des asperges, le bois de réglisse, la racine de guimauve, la grande consoude, les pommes de terre, et certainement encore dans d'autres plantes. J. ROSSIGNON l'a récemment découverte dans le suc de betteraves.

Pour la préparer, on fait macérer de la racine de guimauve, coupée menue, avec un lait de chaux très clair, à la température ordinaire, on passe le liquide au filtre, on précipite la chaux dissoute par du carbonate d'ammoniaque, et l'on évapore enfin le liquide filtré au bain-marie jusqu'à consistance de sirop. Au bout de 3 ou 4 jours, il s'en sépare alors des cristaux d'asparagine, grenus comme du sable, que l'on purifie par le lavage et par de nouvelles cristallisations.

BOUTRON et PELOUZE se servent, au lieu d'eau de chaux, d'eau pure, et procèdent comme on vient de l'indiquer. VAU-

QUELIN et ROBIQUET avaient préparé l'asparagine en faisant bouillir le suc récent des asperges; l'asparagine s'y déposait par la concentration.

Ce principe cristallise en prismes limpides, transparents, droits et à base rhombe, ou raccourcis et à six pans; sa densité est de 1,519 à 14° C. Il est inodore, possède une saveur fraîche et fade, légèrement nauséabonde; il est assez dur, très friable et craque sous la dent.

Les cristaux deviennent opaques par l'échauffement en cédant 11,91 pour cent d'eau.

L'asparagine se dissout dans 58 parties d'eau de 13° C.; elle est plus soluble dans l'eau bouillante. Elle se dissout également dans l'alcool aqueux, mais elle est insoluble dans l'alcool absolu, l'éther, les huiles grasses et les huiles essentielles.

Les acides, ainsi que les alcalis, la décomposent à chaud, non à froid, en ammoniaque et en acide aspartique. Elle éprouve la même transformation lorsqu'elle est exposée à une température élevée, avec de l'eau en vase clos. Enfin les liquides fermentescents la décomposent de la même manière.

Sa solution ne précipite point les sels métalliques.

Acide aspartique ou *asparamique*. — Il est bibasique; l'acide anhydre contenu dans le sel d'argent se représente par $C_8 N_2 H_{10} O_6$; l'acide cristallisé a pour formule $C_8 N_2 H_{10} O_6, 2 H_2 O$.

Cet acide se produit par l'action des alcalis ou des acides énergiques sur l'asparagine. On le prépare en faisant bouillir ce principe avec une lessive de potasse, tant qu'il y a dégagement d'ammoniaque. Il se produit ainsi de l'aspartate de potasse, d'où l'on extrait l'acide aspartique en sursaturant par de l'acide hydrochlorique et évaporant à siccité. On lave le résidu avec de l'eau froide, et l'acide aspartique reste alors à l'état de pureté.

Il se présente sous la forme de feuillets tendres, blancs, micacés et d'un éclat nacré; il est inodore et d'une saveur légèrement aigrelette; il se dissout dans 128 parties d'eau de 15°, et mieux dans l'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool absolu et peu soluble dans l'alcool aqueux.

Lorsqu'on le maintient en ébullition avec de l'acide hydrochlorique concentré, ou qu'on le chauffe avec de la potasse très

forte, il se décompose en ammoniaque et en un nouvel acide, fort soluble dans l'eau, et qui n'a pas encore été examiné.

Chauffé à 120° l'acide aspartique ne perd rien de son poids.

Cet acide se forme de telle sorte que 1 équivalent d'ammoniaque se sépare des éléments de l'asparagine cristallisée.

$$C_8\,N_4\,H_{20}\,O_8 - N_2\,H_6 = C_8\,N_2\,H_{14}\,O_8.$$

L'acide aspartique renferme 2 atomes d'eau (13,43 pour cent) qui se trouvent remplacés dans les aspartates, en totalité ou en partie, par des oxides métalliques. Les aspartates étudiés jusqu'à présent sont, en plus grande partie, solubles dans l'eau.

Le sel d'argent constitue une poudre blanche et cristalline, ayant pour formule $C_8\,N_2\,H_{10}\,O_6 + 2\,Ag\,O$.

ALCALOÏDES.

GÉNÉRALITÉS.

Sous le nom d'*alcaloïdes* ou d'*alcalis organiques*, on comprend, dans le sens strict du mot, une classe de composés azotés qui se combinent, à la manière des bases métalliques, avec les acides, et donnent avec eux des sels. Ces composés se distinguent essentiellement des bases non azotées, telles que l'oxide d'éthyle et l'oxide de méthyle, en ce que les acides renfermés dans leurs combinaisons salines peuvent être déplacés par double décomposition. Les sels des alcalis organiques ressemblent donc entièrement, sous ce rapport, aux sels ammoniacaux.

La plupart des alcalis organiques se rencontrent tout formés dans les sucs et les organes des plantes; ils portent alors le nom d'*alcalis végétaux*. Beaucoup d'entre eux, en dissolution aqueuse ou alcoolique, ramènent au bleu la teinture de tournesol rouge et brunissent le papier de curcuma.

Le premier alcali naturel fut découvert en 1804 par SERTUERNER. Les procédés d'extraction des alcalis organiques dépendent en général de l'état qu'ils affectent à l'état isolé, ainsi que de leurs caractères chimiques. Les alcalis insolubles dans l'eau s'obtiennent en épuisant les parties végétales qui les renferment par un acide étendu pouvant former avec eux un sel soluble. Dans les préparations faites sur une petite échelle, on fait bouillir à plusieurs reprises les parties végétales avec de l'eau aiguisée par de l'acide hydrochlorique ou sulfurique, jusqu'à ce qu'on ne découvre plus d'alcali dans les extraits. Lorsqu'on opère en grand, on fait ordinairement usage de la méthode de déplacement qui consiste à renfermer les parties végétales réduites en poudre gros-

sière, dans des vases plus ou moins élevés, puis à les lessiver d'abord avec des acides minéraux dilués, et finalement avec de l'eau pure, jusqu'à disparition de toute réaction acide; on emploie les dernières lessives pour l'extraction de nouvelle matière, de sorte que les extraits deviennent toujours assez concentrés. Ensuite, après avoir réduit davantage les extraits, on les sursature légèrement par un alcali soluble, soit par de l'ammoniaque ou de l'hydrate de chaux, soit par du carbonate de soude. L'alcali organique se présente alors ordinairement à l'état coloré et impur. On le purifie par des cristallisations dans l'alcool, ou bien en le combinant de nouveau avec un acide qui forme avec lui un sel soluble, et l'on fait cristalliser ce dernier dans l'eau, après l'avoir traité par du charbon animal exempt de chaux; enfin on précipite de nouveau par un alcali minéral le sel ainsi purifié.

Certains alcalis organiques sont solubles dans l'eau, volatils, et peuvent être distillés : tels sont la conine, la nicotine, et d'autres encore; on obtient ces alcalis en épuisant à chaud la partie végétale par un acide dilué, évaporant l'extrait à consistance de sirop, mélangeant avec une lessive concentrée de potasse et soumettant à la distillation. Il passe alors un liquide qui renferme l'alcali organique, ainsi qu'une grande quantité d'ammoniaque; on le sature par de l'acide oxalique ou sulfurique étendu, on évapore à siccité et l'on fait digérer le résidu à froid avec de l'alcool; l'oxalate ni le sulfate d'ammoniaque ne s'y dissolvent, tandis que l'alcool se charge de l'alcali organique uni à l'acide sulfurique ou oxalique. On chasse ensuite l'alcool par l'évaporation, et après avoir introduit le résidu dans un vase muni d'un bouchon, on y ajoute la moitié de son volume d'une lessive concentrée de potasse, puis un volume d'éther égal au sien; enfin, par l'agitation, on mélange le tout intimement. La potasse déplace l'alcali organique et celui-ci se dissout dans l'éther; il se produit deux couches dont la supérieure est une dissolution de l'alcali éthérée et légèrement ammoniacale. Cette couche, distillée dans une cornue, se dépouille d'abord de l'éther ainsi que de l'ammoniaque, de manière que la cornue retient enfin l'alcali seul qu'on distille à son tour au bain-marie.

On peut par le même procédé obtenir directement les alcalis

solubles dans l'eau et dans l'éther; on évapore leur extrait acide et l'on fait digérer le liquide concentré avec une lessive de potasse et avec de l'éther; il se produit une dissolution de l'alcali dans l'éther, dissolution qui laisse l'alcali après l'évaporation de ce dernier.

Quant aux propriétés basiques des alcalis, il paraît que c'est en plus grande partie à leur azote qu'il faut les attribuer. Du moins, tous renferment cet élément; la plupart d'entre eux contiennent, outre l'azote, du carbone, de l'hydrogène et de l'oxigène; plusieurs sont exempts d'oxigène. L'oxigène n'influe pas sur leur capacité de saturation, et tandis que celle-ci, pour les oxides métalliques, est en raison directe de l'oxigène qu'ils renferment, cet élément, lorsqu'il est renfermé en plus grande proportion dans un alcali organique, n'augmente pas pour cela la proportion d'acide nécessaire à sa saturation; on peut même dire que les alcalis exempts d'oxigène exigent, à poids égaux, moins d'acide pour former des sels neutres que les alcalis oxigénés, et ceux-ci demandent d'autant moins d'acide qu'ils renferment plus d'oxigène.

La plupart des alcaloïdes examinés jusqu'à présent renferment dans 1 atome (c'est-à-dire dans la quantité qui est nécessaire pour saturer un équivalent d'un acide quelconque) 1 équivalent d'azote; d'autres en renferment deux et même davantage.

Les alcaloïdes privés de leur eau de cristallisation s'unissent directement aux hydracides anhydres, sans rien perdre de leurs éléments.

Ils se comportent avec les oxacides comme l'ammoniaque; car, comme elle, ils ne se combinent qu'avec les hydrates de ces acides, et l'on ne peut pas en éliminer l'eau d'hydratation sans décomposer leurs sels. D'un autre côté, leurs hydrochlorates se combinent aussi, comme l'hydrochlorate d'ammoniaque, avec les bichlorures de platine et de mercure, pour former des sels doubles; toutefois ces hydrochlorates retiennent quelquefois de l'eau de cristallisation, ce qui ne se présente pas pour l'hydrochlorate d'ammoniaque.

Les sels d'aconitine, d'atropine, de brucine, de quinine, de cinchonine, de codéine, de conine, de delphine, d'émétine, de

morphine, de narcotine, de strychnine et de vératrine sont précipités en blanc par l'infusion de noix de galle ; ce précipité constitue un tannate qui absorbe l'oxigène de l'air et se transforme en un gallate soluble.

Sous l'influence de l'eau, le chlore fait éprouver une altération particulière aux alcaloïdes et à leurs sels ; il produit de l'acide hydrochlorique qui se combine avec l'alcaloïde libre en un sel soluble que l'action prolongée du chlore modifie encore davantage. Une dissolution de brucine, mise en contact avec du chlore gazeux, se colore en jaune, et cette teinte passe peu à peu par toutes les nuances du rouge, et redevient jaune à la fin. Le chlore gazeux détermine dans les sels de strychnine la formation d'un précipité blanc qui augmente tant qu'il y a encore de l'alcali en dissolution; lorsque la strychnine est mélangée de brucine, le précipité est jaune ou rougeâtre ; il renferme, dans tous les cas, du chlore et de l'azote. Comme ce précipité se produit même dans des liquides qui ne contiennent que 1/600 de strychnine, on peut employer le chlore comme réactif pour découvrir la strychnine. Fuss avait prétendu récemment que la brucine n'était qu'une combinaison de strychnine avec une résine, mais la réaction de la strychine avec le chlore est tout à fait contraire à cette opinion.

Les sels de quinine et de cinchonine sont colorés par le chlore en jaune d'abord, puis en rose et en violet ; il se précipite un corps rouge et résinoïde qui durcit à l'air en brunissant, et peut alors se pulvériser.

Dans les mêmes circonstances, les sels de morphine deviennent orangés, puis d'un rouge de sang, et enfin jaunes, en précipitant une matière de même couleur. La narcotine prend une couleur de chair qui rougit peu à peu, et vers la fin de la réaction il se précipite un corps brun qni devient gris par les lavages. (Pelletier.)

Une solution de sulfate de quinine saturée de chlore prend, par un excès d'ammoniaque, une couleur vert-pré, et il s'y forme une poudre grenue, exempte de chlore, dit-on, et de même couleur.

Le liquide restant brunit à l'air, et donne, par l'évapora-

tion, un résidu soluble dans l'alcool avec une couleur rouge. (BRANDES et LEBER.)

Lorsqu'on dissout dans l'alcool bouillant 2 parties de strychnine et 1 pour cent d'iode, il s'y forme, par le refroidissement, des paillettes cristallines semblables à l'or musif, et l'eau-mère fournit des cristaux d'hydriodate de strychnine. Une dissolution de brucine dans l'alcool donne, avec la teinture d'iode, un précipité orangé, qui devient brun et résinoïde par l'emploi d'un excès d'iode. La quinine et la cinchonine traitées de la même manière fournissent des liquides bruns et limpides qui déposent par l'évaporation, d'abord des paillettes couleur de safran d'une combinaison iodurée, puis de l'hydriodate.

Les précipités dont on vient de parler renferment tous de l'iode; lorsqu'on les chauffe avec un acide, ils se décomposent en dégageant cet élément, l'acide retient alors en dissolution l'alcali inaltéré. Au contact de la soude ou de la potasse, ils donnent de l'iodure de sodium ou de potassium; avec le nitrate d'argent, ils produisent de l'iodure d'argent jaune ainsi que du nitrate à base d'alcaloïde. On ne sait ce que devient, dans ces réactions, l'oxigène de la potasse ou de l'oxide d'argent, les métaux de ces oxides se transformant en iodures; on ignore aussi si ces combinaisons, signalées par PELLETIER, sont ou non identiques à certains composés décrits par BOUCHARDAT comme des combinaisons d'iode et d'hydriodate. Ces composés s'obtiennent en précipitant un sel d'alcaloïde par une dissolution d'iodure de potassium saturée d'iode. On voit alors se produire des précipités colorés, insolubles dans l'eau, solubles en partie dans l'alcool et susceptibles de cristalliser; ces précipités se décolorent au contact du zinc et du fer, et produisent alors des combinaisons doubles d'iodure de fer ou de zinc et d'hydriodate à base d'alcaloïde. Suivant BOUCHARDAT, les alcalis minéraux décomposeraient ces combinainaisons en iodure de potassium et en alcaloïde, dont une partie se sépare sans altération, tandis qu'une autre retient l'oxigène de la potasse transformée en iodure; l'alcaloïde ainsi oxigéné dans cette réaction serait une base nouvelle et salifiable.

Les réactions précédentes expliquent la propriété que possède

l'acide iodique de produire, dans les hydriodates des alcaloïdes, des précipités colorés par de l'iode devenu libre.

La morphine diffère des autres bases par sa réaction avec l'iode ; cet élément la transforme en hydriodate, en même temps qu'il sépare un corps brun ne renfermant plus de morphine.

Quant à l'action destructive des acides sur les alcaloïdes, on sait seulement que la brucine et ses sels se colorent par l'acide nitrique, et que la morphine se colore par ce même acide et par l'acide iodique. La brucine prend par l'acide nitrique une teinte rouge de sang ; cette réaction permet de découvrir dans la strychnine impure la présence de la brucine ; la morphine se colore par lui en rose. Une ébullition prolongée avec l'acide nitrique détruit ces alcaloïdes, le résidu est ordinairement coloré et ne renferme pas d'ammoniaque.

Nos connaissances sur l'action des alcalis minéraux sont encore fort bornées. Plusieurs alcaloïdes organiques s'y dissolvent ; ainsi la quinine se dissout à chaud dans l'ammoniaque, la morphine se dissout dans les alcalis caustiques et fixes ; tous dégagent de l'ammoniaque lorsqu'on les fait fondre avec de l'hydrate de potasse. GERHARDT a observé tout récemment que la quinine portée en ébullition avec une lessive de potasse, assez concentrée pour se concréter par le refroidissement, développe des vapeurs âcres et irritantes, que l'on peut condenser et qui fournissent ainsi une huile jaunâtre présentant tous les caractères d'un alcali bien déterminé. La potasse en fusion donne le même produit avec la cinchonine. Ce nouveau corps, auquel GERHARDT donne le nom de *quinoléine*, forme des sels cristallisables avec les acides. Il ne se dégage pas d'ammoniaque dans cette réaction. La strychnine s'attaque moins bien que la quinine et se transforme d'abord en un acide particulier.

Enfin, pour ce qui est de l'action des sels sur les alcalis organiques, on a observé que la morphine et ses sels prennent, au contact du perchlorure d'or et du perchlorure de fer, une coloration bleu foncé qui disparaît aisément.

APERÇU DE LA COMPOSITION DES ALCALIS ORGANIQUES.

I. *Alcalis volatils et liquides* *.

	Aniline. FRITZSCHE. calcul.	*Nicotine.* BARRAL, ORTIGOSA. calcul.	*Conine.* ORTIGOSA. analyse.	*Quinoléine.* GERHARDT. calcul.
Carbone	77,63	73,26	76,45	82,60
Hydrogène	7,40	9,65	12,48	7,19
Azote	14,97	17,09	11,07	10,21
	100,00	100,00	100,00	100,00
	$C_{12} H_{14} N_2$.	$C_{10} H_{16} N_2$.	$C_{16} H_{32} N_2$ (?).	$C_{38} H_{10} N_4$.
P. at. calc.	1181,6	1035,4.	1599,7	3473.
P. at. tr.		1042,5.	1615,3.	

II. *Alcalis dérivés de l'essence de moutarde.*

	Thiosinammine. VARR. et WILL.	*Sinammine.* VARR. et WILL.	*Sinapoline.* VARR. et WILL.
Carbone	41,66	58,77	60,32
Hydrogène	6,81	7,20	8,42
Azote	24,12	34,03	19,96
Oxigène	0,00	0,00	11,30
Soufre	27,41	0,00	0,00
	100,00	100,00	100,00
	$C_8 H_{16} N_4 S_2$.	$C_4 H_6 N_2$.	$C_{14} H_{24} N_4 O_2$
P. c.	1467,7.	inconnu	1773,9.
P. t.	1496,7.		1784.

* Les formules marquées d'un (?) sont douteuses ; P. t. veut dire poids atomique trouvé, P. c., poids atomique calculé.

III. *Alcalis renfermés dans les quinquinas.*

	Quinine.	*Cinchonine.*	*Aricine.*
	J.-L.	J.-L.	PELLETIER.
	calcul.	calcul.	
Carbone	74,37	78,18	71,0
Hydrogène	7,30	7,66	7,0
Azote	8,60	9,05	8,0
Oxigène	9,75	5,10	14,0
	100,00	100,00	108,00
	$C_{20}\ H_{24}\ N_2\ O_2$.	$C_{20}\ H_{24}\ N_2\ O$.	$C_{20}\ H_{24}\ N_2\ O_3$ (?
P. c.	2055,53.	1955,5	2155.
P. t.	2062	2005,1.	

IV. *Alcalis contenus dans les papavéracées.*

	Morphine.	*Codéine.**	*Narcotine.*	
	calcul.	calcul.	calcul.	calcul.
Carb.	72,28	74,27	65,27	64.99
Hydr.	6,74	6,93	5,32	5,30
Azote	4.80	4,92	3.78	3,11
Oxig.	16,18	13.38	25,63	26.16
	100,00	100.00	100,00	100,00
	$C_{35}\ H_{40}\ N_2\ O_6$.	$C_{35}\ H_{40}\ N_2\ O_5$.	$C_{40}\ H_{40}\ N_2\ O_{12}$	$C_{48}\ H_{48}\ N_2 O_{15}$
P.c.	3602.	3702.	4684.	5645.
P. t.	3700.			

* D'après mes nouvelles analyses, la codéine a pour composition $C_{36}\ H_{42}\ N_2\ O_6$. C. G.

	Thébaïne. KANE. calcul		*Thébaïne.* KANE. analyse.	*Pseudo-Morphine.* PELLETIER. analyse.
Carbone	74,57	—	74,41	52,74
Hydrogène	6,83	—	6,78	5,81
Azote	6,89	—	6,94	4,08
Oxigène	11,71	—	11,87	37,37
	100,00	—	100,00	100,00
	C_{25} H_{28} N_2 O_3 (?).			C_{27} H_{36} N_2 O_{14} (?)
P. c.	2562,6.			4090.
P. t.	2623	—	2745.	

	Narcéine. COUERBE. analyse.	*Narcéine.* PELLETIER. analyse.	*Chélidonine.* WILL. calcul.
Carbone	57,02	54,73	68,90
Hydrogène	6,64	6,52	5,62
Azote	4,76	4,33	11,97
Oxigène	31,58	34,42	13,51
	100,00	100,00	100,00
	C_{28} H_{40} N_2 O_{12} (?)	C_{32} H_{48} N_2 O_{16} (?)	C_{40} H_{40} N_6 O_6
P. c.	4016,3	4821,9	4438,1
P. t.			4434,9

V. *Alcalis renfermés dans les solanées, les strychnos*, etc.

	Atropine. J.-L. analyse.	*Solanine.* BLANCHET. analyse.	*Jervine.* WILL. calcul.
Carbone	70,98	62,11	76,41
Hydrogène	7,83	8.92	9,36
Azote	4,83	1,64	5,89
Oxigène	16,36	27,33	8,34
	100,00	100,00	100,00

	$C_{34} H_{46} N_2 O_6$ (?).	$C_{84} H_{136}$ (?) $N_2 O_{28}$	$C_{60} H_{90} N_4 O_5$.
P. c.	3662,9	10308,6	6001,7
P. t.		10763.	6014.

	Brucine.	*Strychnine.**	*Sabadilline.*
			COUERBE.
	calcul.	calcul.	analyse.
Carbone	71,11	76,36	64,16
Hydrogène	6,60	6,51	6,88
Azote	7,49	8,04	7,95
Oxigène	14,80	9,09	20,99
	10,000	10,000	100,00
	$C_{44} H_{50} N_4 O_7$.	$C_{44} H_{46} N_4 O_4$.	$C_{40} H_{25} N_2 O_5$ (?).
P. c.	4729,1	4404,25	3368,3
P. t. :	4860,0.	4404,4.	2637,6.

	Vératrine.		*Delphinine.*	*Staphisaïne.*
	COUERBE, DUM. et PELLET.		COUERBE.	COUERBE.
	analyse.	analyse.	analyse.	analyse.
Carbone	71,48 —	66,75	76,69	73,57
Hydrogène	7,67 —	8.54	8,89	8,71
Azote	5,43 —	5,04	5,93	5,78
Oxigène	16,42 —	19,67	7,49	11,94
	100,00	100,00	100,00	100,00
	$C_{34} H_{43} N_2 O_6$ (?).		$C_{27} H_{38} N_2 O_2$ (?).	$C_{16} H_{23} N O$ (?).
P. c.	3644,4 (COUERBE).		2677,9.	
P. t.	3418,1.		2627,8.	

* Mes analyses de strychnine s'accordent avec celles de M. Regnault et conduisent à la formule $C_{42} H_{44} N_4 O_4$. C. G.

	Ménispermine. Pell. et Couerbe. analyse.	*Émétine.* Pelletier. analyse.	*Corydaline.* Fr. Doebereiner. analyse.
Carbone	71,89	64,57	63,05
Hydrogène	8,01	7,77	6,83
Azote	9,57	4,30	4,32
Oxigène	10,53	22,96	25,80
	100,00	100,00	100,00

$C_{18} H_{24} N_2 O_2$ (?). $C_{37} H_{34} N_2 O_{10}$ (?). $C_{34} H_{44} N_2 O_{10} \frac{1}{2}$ (?).
P. c. 1902,6. 1369.

	Berbérine. Kemp. calcul.	*Pipérine.* Regnault. calcul.	*Harmaline.* Varrent. et Will. calcul.	*Caféine.* Pfaff et J.-L. calcul.	*Théobromine.* Woskresensky. calcul.		
Carbone	60,25	71,94	74,80	49,79	46,43	—	46,97
Hydrogène	6,13	6,56	6,64	5,08	4,21	—	4,61
Azote	3,34	4,90	14,48	28,78	35,85	—	35,38
Oxigène	30,28	16,70	4,08	16,12	13,51	—	13,04
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	—	100,00
	$C_{42} H_{32} N_2 O_{16}$.	$C_{34} H_{38} N_2 O_6$.	$C_{24} H_{26} N_4 O$.		$C_8 H_{10} N_4 O_2$.		
P. c.	4477,2	3613.	2450,7.	1227,9.	1548,8 (?).		
P. t.		3490.	2454.				

La comparaison de la formule de la quinine avec celle de la cinchonine démontre que ces deux bases ne diffèrent que par un atome d'oxigène, de sorte qu'on pourrait les envisager comme dérivées d'un seul et même radical. Un rapport semblable s'observe entre la codéine et la morphine, et si l'on considère que ces alcalis se rencontrent ensemble en quantités variables, ce rap-

port prend quelque importance, puisqu'il fait entrevoir la possibilité de les transformer l'un dans l'autre par un effet d'oxidation ou de désoxidation. Il est vrai que les expériences tentées à cet égard n'ont encore conduit à aucun résultat satisfaisant, mais cela ne prouve pas que la chose soit absolument impossible.

En partant du poids atomique établi par Varrentrapp et Will pour la brucine, on aurait pour ce corps la composition de la strychnine, plus 2 atomes d'eau et 1 atome d'oxigène.

On avait supposé que l'azote renfermé dans les alcalis organiques y serait sous forme d'ammoniaque ou d'amide, et que de là proviendraient leurs propriétés alcalines. L'urée, en effet, peut être considérée comme un oxide basique, mais rien ne prouve qu'elle soit réellement un oxide. Il est certain que si les alcaloïdes renfermaient de l'ammoniaque toute formée, il faudrait, en les décomposant par l'acide nitrique, obtenir un sel ammoniacal, ou bien, en les traitant par de la potasse en fusion, produire une combinaison oxigénée correspondant à un amide.

Berzélius a proposé de représenter les bases organiques par leurs initiales surmontées du signe de l'électricité positive, afin d'indiquer ainsi leur caractère chimique. Nous avons conservé cette notation dans les chapitres suivants. $\dot{C}h$ désignera donc 1 atome de quinine; $\dot{C}i$, 1 atome de cinchonine.

Parmi les bases organiques, l'aniline, la conine, la quinoléine et la nicotine sont huileuses et volatiles; les autres sont en grande partie cristallisables, incolores, sans odeur, inaltérables à l'air et insipides; toutefois, prises en dissolution ou sous la forme d'un sel soluble, elles possèdent en plus grande partie une saveur fort amère et même âcre. Elles agissent, en certaine dose, comme des médicaments fort énergiques.

Les hydrochlorates de tous les alcaloïdes connus donnent, nous l'avons déjà dit, des combinaisons doubles avec le perchlorure de platine, exemptes d'eau *. Ordinairement, ces combinaisons sont insolubles et se présentent à l'état de précipités jaunes et cristallins.

* Le sel double fourni par la quinine renferme de l'eau de cristallisation qui ne se dégage qu'à 140°. C. G.

Celles de la nicotine et de la morphine sont peu solubles ; le chloroplatinate de conine est au contraire très soluble dans l'eau. Comme il est assez difficile de se procurer les alcaloïdes sous une forme propre à la détermination de leur poids atomique, on emploie souvent pour cela ces chloroplatinates ; on considère comme 1 atome la quantité d'alcaloïde qui s'y trouve combinée avec 1 atome de platine ; le résidu de platine qui reste après la calcination du chloroplatinate donne, par le calcul, le poids atomique du sel ; 1 atome de bichlorure de platine en étant déduit, on a en même temps le poids atomique de l'hydrochlorate neutre et anhydre.

Le sulfate de quinine forme avec le sulfate de peroxide de fer un sel double qui possède exactement la forme et les propriétés de l'alun ordinaire, ce qui paraît indiquer que la quinine est isomorphe avec l'oxide d'ammonium. (Will.)

Une dissolution alcoolique d'acide nitro-picrique donne un abondant précipité jaune clair avec les dissolutions alcooliques de quinine, de cinchonine, d'oxyacanthine ; elle précipite en jaune foncé la brucine, et en jaune plus clair la strychnine. La morphine, la narcotine, la vératrine, la solanine, la conine et l'émétine n'en sont pas précipitées; la codéine en est légèrement précipitée. Le précipité produit par la quinine et la cinchonine est insoluble dans l'acide nitrique et l'acide sulfurique ; le précipité obtenu avec la strychnine et la brucine se dissout aisément dans l'acide nitrique, celui de cette dernière base avec une couleur rouge de sang. (Kemp.)

ALCALOÏDES HUILEUX ET VOLATILS.

Aniline.

Formule : $C_{12}\ H_{14}\ N_2$ (Fritzche). Symbole $\dot{A}$.

Synonyme : *cristallin* de Unverdorben.

Cet alcali a été obtenu par Fritzsche, dans la décomposition de l'acide anthranilique et des anthranilates. Il est identique à la substance décrite, il y a quelques années, par Unverdorben, sous le nom de *cristallin*.

L'acide anthranilique, en donnant naissance à ce corps, perd les éléments de 2 atomes d'acide carbonique.

$C_{14}\ H_{14}\ N_2\ O_4 - 2\ C\ O_2 = C_{12}\ H_{14}\ N_2 = 1$ atome d'aniline.

Il distille ordinairement, dans la préparation de cette base, un peu d'acide anthranilique ; mais on purifie le produit en le rectifiant sur de l'hydrate de potasse, dans un courant de gaz carbonique.

L'aniline est un liquide huileux, incolore, réfractant fortement la lumière, et d'une odeur forte et désagréable. Elle se mélange en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. Elle ne se dissout que fort peu dans l'eau, cependant ce liquide en prend assez pour que les produits aqueux de la distillation en soient chargés. Elle jaunit à l'air, devient peu à peu brune et finit par se transformer en un corps résinoïde.

Elle dissout le soufre à chaud ; cet élément s'en dépose par le refroidissement à l'état cristallisé. Elle se combine avec l'iode en s'échauffant.

Chauffée avec un excès d'acide nitrique, elle s'y dissout avec une couleur bleue ou verte.

L'acide chromique aqueux produit dans les sels d'aniline un précipité d'un bleu noirâtre foncé qui renferme de l'oxide de chrôme.

Hydrochlorate d'aniline. — $\overset{+}{A}$, $Cl_2\ H_2$. — Il est fort soluble et cristallisable.

Oxalate d'aniline. — $\ddot{A}, \overline{O} + aq.$ — Il est soluble dans l'eau et cristallise de la solution sous forme de longues aiguilles. Il renferme 67,24 pour cent d'aniline.

Nicotine.

Formule : $C_{10}\ H_{16}\ N_2$. (BARRAL, ORTIGOSA.)

Symbole : $\dot{N}i$.

La nicotine a été découverte par REIMANN et POSSELT.

On distille dans une cornue la dissolution éthérée de la nicotine, obtenue comme nous l'avons indiqué plus haut. L'éther ayant passé, on transvase le résidu dans une cornue plus petite et on distille au bain-marie. Il passe au commencement de la nicotine un peu aqueuse et alcoolique; les produits moyens sont inco-

lores, mais les derniers sont un peu jaunâtres. Il est bon, pendant l'opération, de balayer la cornue par un courant d'acide carbonique, soit pour accélérer la distillation, soit pour empêcher le contact de l'air.

Un autre procédé consiste à distiller les feuilles de tabac sèches avec $^{1}/_{12}$ de potasse caustique et avec la quantité d'eau nécessaire, puis à distiller de nouveau le produit avec de l'eau jusqu'à ce qu'il ait perdu sa saveur âcre. On sature le produit par de l'acide sulfurique, on évapore presqu'à siccité à une douce chaleur, on épuise le résidu par de l'alcool absolu, et l'on éloigne ce véhicule par la distillation. Ensuite on ajoute au résidu un peu de potasse aqueuse, et l'on distille tant qu'il passe un liquide incolore. On agite ce dernier avec de l'éther tant qu'il présente encore une saveur âcre; enfin on agite la solution éthérée avec du chlorure de calcium jusqu'à ce que les morceaux n'en deviennent plus humides. L'éther étant éloigné du mélange par la distillation, il reste de la nicotine brunâtre qu'on rectifie au bain de chlorure de calcium. (REIMANN et POSSELT.)

La nicotine pure se présente sous la forme d'un liquide oléagineux, incolore et limpide, ayant une odeur faible de tabac; cette odeur est très forte lorsque le produit renferme de l'ammoniaque. Elle distille à 246° en se décomposant; à des températures plus basses, elle distille lentement et sans laisser de résidu. Sa pesanteur spécifique est de 1,048. (O. HENRY et BOUTRON-CHARLARD.)

Elle rétablit la couleur bleue des teintures végétales rougies, et brunit le curcuma d'une manière fugitive. Elle est très inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse. Elle se mélange avec l'eau; la potasse caustique la sépare de sa dissolution à l'état de gouttelettes oléagineuses. L'éther s'empare de toute la nicotine contenue dans une solution aqueuse.

Elle se mêle en toutes proportions avec l'alcool, les huiles grasses et les huiles volatiles. L'hydrate de potasse solide la décompose à chaud.

Elle brunit à l'air en se résinifiant. L'acide nitrique, l'iode et le chlore la décomposent.

La nicotine est extrêmement vénéneuse; $\frac{1}{4}$ de goutte tue un

lapin, une goutte donne la mort à un chien. Elle ne dilate pas la pupille; $\frac{1}{10}$ de grain de nicotine frotté dans l'œil d'un chat détermine des convulsions violentes; la bouche de l'animal se couvre d'écume, la respiration devient plus active et râlante, le cœur bat brusquement et les extrémités postérieures se paralysent. Ces accidents cessent au bout d'une heure.

La nicotine se combine avec les acides et les neutralise complétement. Toutes ces combinaisons sont fort solubles dans l'eau et l'alcool, et cristallisent avec difficulté.

Sursaturée légèrement par de l'acide hydrochlorique, la nicotine ne donne pas de précipité avec le bichlorure de platine, lorsque la solution est trop concentrée; mais le mélange abandonné à lui-même dépose au bout de quelques heures des aiguilles jaune-rougeâtre, peu solubles et régulières, dont la composition correspond à celle du chloroplatinate d'ammoniaque. ORTIGOSA et BARRAL les ont trouvées, en effet, composées de

$$C_{10}\ H_{16}\ N_2,\ Cl_2\ H_2 + Pt\ Cl_4.$$

Lorsque la nicotine renferme de l'ammoniaque, il se produit immédiatement du chloroplatinate; dans ce cas, il faut enlever rapidement le dépôt à l'aide du filtre et abandonner le liquide. Le sel de nicotine s'y dépose alors peu à peu.

La dissolution aqueuse de la nicotine donne avec le bichlorure de mercure un précipité blanc et légèrement cristallin qui renferme, suivant ORTIGOSA :

$$C_{10}\ H_{16}\ N_2,\ Cl_2\ Hg.$$

Lorsqu'on laisse la nicotine huileuse en digestion avec de l'hydrate de potasse, il se produit deux couches dont la supérieure renferme en dissolution une grande quantité de potasse. Si on la soumet à la distillation, il passe un corps oléagineux, d'une odeur agréable, et qui ne donne plus de cristaux avec l'acide hydrochlorique et le bichlorure de platine. En évaporant doucement le mélange, on obtient une cristallisation très abondante de lamelles jaunâtres et transparentes, qui sont fort solubles dans l'eau, caractère qui les distingue du chloroplatinate de nicotine.

Conine.

Synonyme : Cicutine.

Formule probable : C_{16} H_{32} N_2. (Ortigosa).

Cet alcali, renfermé dans toutes les parties de la ciguë (*Conium maculatum*), fut observé pour la première fois en 1826 par Giesеке; mais ce chimiste ne parvint point à l'extraire à l'état de pureté. C'est Geiger qui, en 1831, l'obtint pour la première fois dans cet état.

Le meilleur moyen de préparer la conine consiste à distiller les semences de ciguë écrasées avec 4 ou 6 fois leur poids d'une eau, à laquelle on a ajouté $\frac{1}{4}$ d'une lessive de potasse caustique ou bien un mélange de $\frac{1}{8}$ de carbonate de potasse et $\frac{1}{2}$ de chaux. On distille tant qu'il passe de l'eau alcaline et fort odorante; on sature celle-ci par de l'acide sulfurique étendu, on évapore doucement à consistance de sirop, et l'on épuise le résidu à plusieurs reprises par un mélange de 1 partie d'éther et de 2 parties d'alcool de 90 centièmes. Après avoir chassé l'alcool de l'extrait, on chauffe doucement au bain-marie le résidu avec un peu d'eau, dans une capsule découverte, tant qu'il s'en dégage encore des vapeurs alcooliques. Ensuite le liquide ayant été versé dans une cornue, on y ajoute environ la moitié de son poids de potasse caustique, de manière à le rendre bien alcalin, et l'on distille brusquement à siccité dans un bain de chlorure de calcium, en ayant soin de refroidir le récipient. On sépare la conine du liquide aqueux, on reverse celui-ci dans la cornue, et on le traite de nouveau par un peu de potasse, tant qu'il passe encore de la conine huileuse.

On procède de la même manière pour extraire la conine des feuilles et des tiges de ciguë recueillies peu avant la floraison. Il faut que la plante soit fraîche et qu'elle ait atteint une certaine hauteur.

La conine ainsi obtenue est d'une pureté assez grande pour l'usage médical. Pour la purifier complétement, on la met en contact avec de petits fragments de chlorure de calcium, et lorsque ce corps n'en est plus mouillé, on l'en décante et on la distille brusquement dans une cornue bien sèche, en ayant soin d'éviter le contact de l'air. Lorsqu'elle renferme de l'ammo-

niaque, on la place dans le vide sur de l'acide sulfurique. On fait bien de la conserver dans des tubes scellés à la lampe.

La ciguë ne renferme de la conine que lorsqu'elle est fraîche; la dessiccation fait perdre à la plante ses propriétés vénéneuses. Cela se présente aussi dans la préparation de l'extrait, lorsqu'on évapore le suc ou la décoction à une température trop élevée.

L'extrait alcoolique des semences renferme une grande quantité de conine.

La conine est, à la température ordinaire, incolore, transparente et oléagineuse; on ignore si elle se concrète par un grand froid. Elle est plus légère que l'eau; sa densité est de 0,89; son odeur est pénétrante, âcre, fort désagréable, et ressemble un peu à celle de la ciguë; respirée de près, elle incommode beaucoup la tête et excite le larmoiement; de loin, son odeur rappelle celle des souris; sa saveur est extrêmement âcre et ressemble à celle du tabac.

La conine est fort vénéneuse, elle agit d'une manière instantanée, même à la dose de $\frac{1}{8}$ de grain; lorsque la dose n'est pas assez forte pour donner la mort, l'animal revient complétement. Elle ne dilate pas la pupille.

Sa solution a une réaction alcaline et persistante. La conine anhydre n'altère pas les couleurs végétales.

La conine est volatile; elle produit sur le papier une tache grasse qui disparaît par l'échauffement. Distillée à l'abri de l'air, elle passe sans s'altérer; elle bout à 170° C. Elle distille aisément avec les vapeurs d'eau.

Cet alcaloïde s'altère promptement au contact de l'air, et se colore alors souvent des nuances les plus belles et les plus variées; il brunit déjà à la température ordinaire, et l'air le transforme en une masse brun foncé et résinoïde.

Lorsqu'on le distille dans une cornue remplie d'air, il brunit aussi et se décompose en partie, en dégageant de l'ammoniaque, cependant il s'altère ainsi d'autant moins qu'il est plus pur et que la distillation est plus brusque.

Chauffée au contact de l'air, la conine prend feu et brûle avec une flamme fuligineuse comme une huile essentielle.

L'acide nitrique concentré lui communique une belle teinte

rouge de sang; lorsque l'addition de l'acide est très forte, le mélange se met à bouillir, il se dégage des vapeurs nitreuses et la masse devient orangée.

L'iode, mise en contact avec la conine, détermine la formation de nuages blancs et épais; le mélange s'échauffe, rougit; si l'iode y est en quantité suffisante il devient vert olive et prend un éclat métallique et chatoyant. L'eau dissout une partie de la nouvelle combinaison. Le chlore donne aussi des nuages blancs en produisant une masse brune, extractiforme, et en développant une odeur spiritueuse particulière; l'eau forme avec ce produit une dissolution laiteuse qui brunit à la longue; la potasse caustique en dégage l'odeur de la conine, et en sépare une résine brune et amère.

Le gaz hydrochlorique sec colore la conine d'abord en pourpre, puis en indigo foncé. L'acide sulfurique concentré s'échauffe avec elle et donne une combinaison pourpre qui passe peu à peu au vert olive.

La conine est peu soluble dans l'eau, et, ce qui est remarquable, elle y est plus soluble à froid qu'à chaud; 1 partie de conine exige, à la température ordinaire, 100 parties d'eau; la solution se trouble par l'échauffement, elle est âcre et fort alcaline, brunit peu à peu à l'air et se trouble en déposant une masse brune et résineuse. L'alcool se mélange avec la conine en toute proportion, le mélange est plus soluble dans l'eau que la conine pure; un mélange de 1 partie de conine et de 4 parties d'alcool n'est point troublé par l'eau. La conine se dissout aussi fort aisément dans l'éther, 1 partie d'alcali exige 6 parties d'éther à la température ordinaire; de même, elle se dissout avec facilité dans les essences et dans les huiles grasses. Elle est moins soluble dans les alcalis aqueux que dans l'eau pure.

La conine neutralise parfaitement les acides; ses sels s'obtiennent directement en la saturant par des acides étendus et évaporant le mélange dans le vide. Les sels qu'on a examinés jusqu'à présent ne cristallisent que fort difficilement; à l'état sec, ils n'ont point d'odeur, mais quand ils sont hydratés, ils répandent une légère odeur de conine. Leur saveur est fort âcre, et

nauséabonde. Ils sont vénéneux, à un moindre degré toutefois que la conine pure.

Les *sels de conine* sont fort solubles dans l'eau et même, en grande partie, déliquescents; ils se dissolvent également dans l'alcool, mais l'éther pur ne les dissout pas.

Leur solution aqueuse, comme celle de la conine pure, prend, par la teinture d'iode, une coloration safranée; elle est précipitée par la teinture de noix de galle.

Les alcalis fixes dégagent des sels de conine l'odeur pénétrante particulière à cet alcaloïde.

Ils se décomposent par la chaleur; l'air altère leur solution aqueuse, déjà à la température ordinaire; elle devient alors rouge, puis violette et enfin verte ou bleu foncé; les alcalis font disparaître la coloration et développent l'odeur de la conine.

Lorsqu'on chauffe la solution aqueuse d'un sel de conine au contact de l'air, elle se colore bientôt, et il s'en sépare des flocons bruns, en même temps qu'il se forme un sel ammoniacal. Si l'on décompose alors la combinaison par un alcali minéral, il s'en dégage de la conine ainsi que de l'ammoniaque, et il se dépose une substance brune, amère, inodore et résinoïde, qui ne possède plus de propriétés toxiques.

Cette même substance se forme dans les solutions aqueuses et alcooliques de conine au contact prolongé de l'air; elle est d'abord visqueuse, et prend par la dessiccation l'aspect d'un vernis. Elle est plus pesante que l'eau et non volatile; la chaleur la décompose en en dégageant des vapeurs ammoniacales. Elle est fort peu soluble dans l'eau; toutefois elle lui communique par l'ébullition une couleur jaune, prend alors une consistance semi-fluide, et vient en partie surnager l'eau. Sa solution aqueuse est amère et possède une légère réaction alcaline. Cette substance se dissout dans l'alcool et dans l'éther alcoolique; les solutions sont très amères et fort alcalines; l'éther pur la dissout peu. Enfin elle se dissout aussi dans les acides aqueux, la dissolution est brune, amère, et se précipite par les alcalis. L'acide nitrique altère la substance. Elle ne se dissout pas dans les alcalis aqueux et ceux-ci ne la décomposent pas même par un échauffement prolongé.

Le *nitrate de conine*, évaporé au contact de l'air et à une douce chaleur, forme une masse brunâtre et extractiforme, entremêlée d'aiguilles et de grains cristallins. Il est fort soluble dans l'eau.

L'hydrochlorate de conine s'obtient, en faisant arriver lentement dans le vide des vapeurs d'acide hydrocholorique, en contact avec la conine, sous la forme de grosses lames incolores et transparentes qui, à l'air, tombent rapidement en déliquescence. Leur solution, évaporée à l'air, devient d'abord rouge, puis indigo foncé, et finalement on obtient des cristaux bruns et lamellaires. (J. L.)

Le *tartrate de conine* se trouble par l'évaporation spontanée à l'air; il devient vert, puis brun et offre des traces de cristaux grenus. Le sel se dissout alors dans l'eau en la troublant et en déposant des flocons bruns.

L'acétate de conine se dessèche dans les mêmes circonstances, en produisant une masse brune, de l'aspect d'un vernis et qui, dans cet état, se dissout aussi dans l'eau en la troublant.

Les préparations de conine ne sont pas employées en pharmacie, mais elles mériteraint de l'être, puisque c'est la conine qui forme le principe actif de la cigüe, et que l'efficacité de cette plante varie beaucoup par suite de l'extrême altérabilité de l'alcaloïde qu'elle renferme.

Voyez, pour quelques autres détails sur la conine, *Magaz. f. pharmac.* t. XXXV, p. 72 et 259; et t. XXXVI, p. 159.

Quinoléine.

Formule : C_{38} H_{40} N_4 (GERHARDT.)

Cet alcali, découvert par GERHARDT, est un produit de la décomposition de la quinine et d'autres alcaloïdes par la potasse.

On l'obtient en chauffant la quinine dans une cornue avec 4 parties d'hydrate de potasse et un peu d'eau; la quinine se colore bientôt, fond et il passe avec les vapeurs d'eau des gouttelettes oléagineuses, incolores ou légèrement jaunâtres, qui rendent l'eau laiteuse. Il faut remplacer de temps en temps l'eau qui se vaporise, et alors le produit n'est presque pas coloré; si l'on néglige cette précaution, la masse noircit beaucoup dans la cornue, se boursoufle considérablement, et détermine le plus sou-

vent des projections, de manière que le produit huileux devient brun. Il se dégage dans cette réaction de l'hydrogène, et si l'on a soin de ne pas laisser la potasse entrer en fusion, on n'y observe aucun dégagement d'ammoniaque. Lorsque le produit est brun, on le rectifie en le distillant brusquement avec de l'eau. Cependant, si l'on veut préparer des sels et notamment le chloroplatinate, cette précaution est inutile, on n'a qu'à abandonner le liquide aqueux à lui-même, pendant 24 heures, afin que l'ammoniaque qu'elle renferme puisse se volatiliser.

La cinchonine est plus avantageuse que la quinine pour préparer la quinoléine; on fait alors tout simplement fondre la potasse sans y ajouter d'eau.

La quinoléine est huileuse et grasse à la température ordinaire; elle est plus pesante que l'eau, et se dissout dans ce liquide en quantité assez sensible. Elle se dissout mieux dans l'alcool et dans l'éther. Sa saveur est fort âcre et amère, son odeur est forte et rappelle celle de la fève Saint-Ignace.

Elle a une forte réaction alcaline, précipite certaines solutions métalliques et neutralise très bien les acides; au moment de les saturer, son odeur change d'une manière fort caractéristique, et ressemble alors à celle du jus d'herbes fraîches; toutefois les sels secs n'ont point d'odeur.

Seul, cet alcaloïde ne distille pas sans altération, surtout lorsqu'il n'est pas bien pur; il en passe néanmoins une certaine portion sans être décomposée, mais le résidu dans la cornue noircit de plus en plus, et l'on en perd beaucoup si l'on continue de le distiller sans eau.

La transformation de la quinine en quinoléine s'effectue aux dépens d'une partie du charbon de la première, charbon qui se sépare, en même temps qu'une proportion équivalente d'oxigène, à l'état d'acide carbonique qui se fixe sur la potasse. Dans cette réaction, la quinine dégage aussi une partie de son hydrogène*.

(GERHARDT.)

* La quinoléine ne paraît pas être vénéneuse ; du moins deux gouttes de cet alcali introduites dans la gueule d'un jeune lapin n'ont paru nullement l'incommoder.

Les *sels de quinoléine* sont assez solubles dans l'eau et cristallisables. Le *sulfate* cristallise en fibres soyeuses et radiées.

Le *chloroplatinate* s'obtient, de tous les sels de quinoléine, avec le plus de facilité. On mélange la quinoléine brute, après l'avoir abandonnée pendant quelque temps pour qu'elle perde son ammoniaque, avec un léger excès d'acide hydrochlorique; puis on y ajoute une solution de bichlorure de platine, tant qu'il se forme un précipité. On obtient ainsi d'abondants flocons jaune clair, qu'on jette sur un filtre pour les laver à l'eau froide, puis on les dissout dans l'eau bouillante aiguisée par un peu d'acide hydrochlorique, et l'on filtre la dissolution pendant qu'elle est bouillante; le filtre retient les impuretés, et le liquide qui passe dépose, par le refroidissement, de belles aiguilles jaune doré qu'on purifie complétement par deux ou trois autres cristallisations.

Ce sel est excessivement amer; il n'a aucune odeur lorsqu'il est pur. Les alcalis en séparent la quinoléine. Il est presque insoluble dans l'eau froide, ainsi que dans l'alcool et l'éther.

Il renferme 2 équivalents d'acide hydrochlorique et 2 équivalents de bichlorure de platine (33,0 charbon, 3, 1 hydrogène et 28, 0 platine) pour 1 équivalent de quinoléine :

$$C_{36} H_{16} N_4 + 2 (H_2 Cl_2, Pt Cl_4.)$$

Une solution aqueuse de quinoléine est précipitée en blanc par le bichlorure de mercure; le précipité est cristallin et s'attache aux parois des vases. Avec une dissolution hydrochlorique de quinoléine, on obtient, à ce qu'il paraît, deux *chloro-hydrargyrates*; du moins, le précipité blanc que le bichlorure de mercure y détermine, est blanc et sans aucun indice de cristallisation, et le liquide aqueux retient un sel qui se dépose par l'évaporation sous forme de paillettes satinées. Les deux combinaisons sont fort amères.

ALCALOÏDES RÉSULTANT DE LA DÉCOMPOSITION DE L'ESSENCE DE MOUTARDE.

Sinamine, *Sinapoline*, *Thiosinamine*.

L'essence de moutarde donne naissance à une série de corps

basiques que nous avons déjà mentionnés en parlant, p. 363, de cette huile, et dont nous allons maintenant compléter l'histoire.

Il résulte d'observations plus récentes que la combinaison d'ammoniaque et d'essence de moutarde possède les propriétés d'une base. Varrentrapp et Will lui donnent conséquemment le nom de *thiosinamine*, et au corps qui en résulte par désulfuration, celui de *sinamine*.

Thiosinamine (combinaison d'ammoniaque et d'essence de moutarde). — $C_8 H_{16} N_4 S_2$. — On l'obtient aisément en abandonnant de l'essence de moutarde avec trois ou quatre fois son volume d'une solution concentrée et aqueuse d'ammoniaque ; les cristaux s'obtiennent plus rapidement si l'on sature l'essence par de l'ammoniaque gazeuse. Au bout de quelque temps, presque tout le liquide se prend en une masse cristalline que l'on obtient aisément incolore par une nouvelle cristallisation.

La thiosinamine est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, et assez soluble dans l'éther et l'alcool ; elle est sans odeur, possède une saveur amère, fond à 70°, ne perd à 100° rien de son poids, et se décompose à 200° en ammoniaque libre et en un nouveau corps basique qui est résinoïde, cassant, à peine soluble dans l'eau et plus soluble dans l'acide hydrochlorique. Sa solution hydrochlorique, comme celle de la thiosinamine, est précipitée par le bichlorure de platine et le bichlorure de mercure.

La thiosinamine se combine avec le gaz hydrochlorique ; elle ne donne pas des sels cristallisables avec les acides.

Son chloroplatinate a la formule :

$$C_8\ H_{16}\ N_4\ S_2,\ Cl_2\ H_2 + Pt\ Cl_4,$$

et le précipité qui se forme par le bichlorure de mercure, renferme :

$$C_4\ H_8\ N_2\ S + Hg_2\ Cl_4.$$

(Varrentrapp et Will.) Voir plus haut dans le chapitre des *Huiles essentielles*.

Sinamine. — $C_8\ H_{12}\ N_4$. — Ce corps, observé par ROBIQUET et BUSSY, s'obtient le plus aisément en désulfurant la thiosinamine par l'oxide de plomb hydraté. A cet effet, on mélange la thiosinamine avec une bouillie d'oxide de plomb hydraté récemment précipité et bien lavé, et l'on chauffe le tout au bain-marie, jusqu'à ce qu'une portion de liquide prise pour essai ne noircisse plus avec un mélange de potasse et d'oxide de plomb hydraté. On épuise ensuite la masse d'abord avec de l'eau, puis avec de l'alcool, et l'on évapore à une douce chaleur. Il reste alors un sirop incolore, dans lequel se forment, au bout de six ou huit semaines, des cristaux transparents de sinamine. Ces cristaux s'effleurissent lorsqu'on les abandonne sur de l'acide sulfurique ; ils fondent par l'échauffement et perdent leur eau à 100°.

La sinamine, une fois fondue, ne se concrète que fort lentement.

La sinamine est un alcali très énergique qui décompose les sels ammoniacaux et précipite les sels de fer, de cuivre et de plomb.

Sa solution aqueuse est fort alcaline. Elle se combine avec le gaz hydrochlorique.

Ses sels ne cristallisent point. Elle précipite le bichlorure de mercure et le bichlorure de platine, ainsi que le nitrate d'argent.

Lorsqu'on chauffe la sinamine à 160° ou à 20°, il ne se dégage que de l'ammoniaque et le résidu jaunit à peine ; il se concrète, par le refroidissement en une masse résinoïde, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'acide hydrochlorique, et qui, quoique jouissant de propriétés basiques, est entièrement différente de la sinamine. La solution hydrochlorique de cette résine devient laiteuse par l'ammoniaque, et dépose une matière gluante qui s'attache au fond du vase où l'on opère ; le bichlorure de mercure et le bichlorure de platine se combinent avec elle.

Le second corps que SIMON prétend avoir observé dans la préparation de la sinamine n'était autre chose qu'un sel de plomb basique.

La formation de la sinamine par la thiosinamine s'explique ai-

sément ; elle repose sur la désulfuration complète de cette dernière sous forme d'hydrogène sulfuré. En effet :

$$C_8\ H_{16}\ N_4\ S_2 + 2\,PbO = C_8\ H_{12}\ N_4 + 2\,PbS + 2\,H_2\ O.$$

On ne sait pas encore si l'équivalent de la sinamine doit s'exprimer par $C_8\ H_{12}\ N_4$ ou par $C_4\ H_6\ N_2$ (VARRENTRAPP et WILL.)

Sinapoline. — $C_{14}\ H_{24}\ N_4\ O_2$. — Ce corps, découvert par SIMON, se produit par la désulfuration de l'essence de moutarde, au moyen d'un alcali ou de l'oxide de plomb hydraté. On l'obtient aisément en mettant en digestion de l'essence de moutarde avec de l'oxide de plomb hydraté et récemment précipité, jusqu'à ce qu'elle ait cédé tout le soufre qu'elle renferme. On peut aussi chauffer l'essence de moutarde avec un excès d'eau de baryte, jusqu'à disparition complète de l'odeur fétide. Quand l'essence est ainsi désulfurée, on dessèche la masse au bain-marie et on l'épuise par de l'eau ou de l'alcool bouillants. La sinapoline cristallise alors par le refroidissement de la solution. Le résidu renferme, si l'on a employé le premier procédé, du sulfure et du carbonate de plomb ; autrement, il contient du sulfure de barium et du carbonate de baryte.

Lorsqu'on dissout l'essence de moutarde dans de l'eau de baryte concentrée et qu'on fait bouillir le mélange à l'abri de l'air, il se produit un abondant dépôt de carbonate de baryte, tandis que du sulfure de barium et de la sinapoline restent en dissolution.

La sinapoline cristallise dans l'eau en feuillets brillants, gras au toucher, et fusibles à la température de l'eau bouillante ; fondue, elle se concrète par le refroidissement en une belle masse radiée.

Elle est insoluble à froid dans une lessive de potasse ; elle s'y rassemble par l'ébullition en gouttelettes oléagineuses, sans dégager d'ammoniaque ; ces gouttelettes se redissolvent lorsqu'on y verse plus d'eau, mais elles se séparent de nouveau avant le refroidissement complet du mélange, et redeviennent cristallines.

La sinapoline se dissout aisément dans l'acide sulfurique et l'acide acétique ; l'ammoniaque l'en sépare de nouveau.

La solution aqueuse de la sinapoline, saturée à chaud, a une réaction alcaline.

La sinapoline ne perd à 100° rien de son poids; elle se décompose en partie à une température plus élevée, en partie elle se volatilise.

Elle fond dans le gaz hydrochlorique sec en s'échauffant considérablement et en séparant de l'eau; la combinaison, portée à l'air humide, exhale des vapeurs hydrochloriques et se décompose par l'eau en précipitant de la sinapoline; avec les bichlorures de platine et de mercure elle donne des précipités.

Dans la formation de la sinapoline, l'essence de moutarde perd tout son soufre sous forme de sulfure de carbone, tandis qu'en même temps elle s'assimile les éléments de l'eau. 2 atomes d'essence de moutarde et 2 atomes d'eau donnent 1 atome de sinapoline, en éliminant 2 atomes de sulfure de carbone :

$$C_{16} H_{20} N_4 S_4 + 2 H_2 O = C_{14} H_{24} N_4 O_2 + 2 C S_2.$$

Le sulfure de carbone éliminé produit alors, avec la baryte ou avec l'oxide de plomb, un sulfure et un carbonate. (VARRENTRAPP et WILL).

ALCALOÏDES RENFERMÉS DANS LES QUINQUINAS.

Quinine.

Formule : $C_{20} H_{24} N_2 O_2$.

Cet alcali fut découvert en 1820 par PELLETIER et CAVENTOU, presqu'en même temps que la cinchonine. Il se rencontre dans tous les quinquinas véritables, et en grande abondance surtout dans l'écorce du *China regia vera* ou *Calisaya*.

On obtient la quinine par différents procédés, en épuisant le quinquina par de l'eau acidulée, précipitant l'extrait par un alcali, traitant le précipité par l'alcool, et chassant l'alcool par la distillation.

On fait digérer, à une température de 60 à 70° R., de la poudre de quinquina avec 4 ou 5 fois son poids d'eau, aiguisée par 1/50 d'acide hydrochlorique ou sulfurique, et cela, pendant 24

à 48 heures, en agitant souvent le mélange. Puis on l'exprime fortement, et on traite le résidu une seconde fois par l'eau acidulée. On concentre les extraits, on en sépare à l'aide du filtre les flocons qui s'y sont déposés, et on ajoute au liquide filtré du carbonate de soude en poudre, tant que le mélange se trouble. Le précipité ayant été convenablement lavé, on le sèche, et, après l'avoir pulvérisé, on le traite, à la température ordinaire, par 5 ou 6 fois son poids d'alcool de 80 ou 90 centièmes ; si la solution alcoolique est colorée, on la traite par du charbon animal ; puis on en chasse, par la distillation, le quart de l'alcool et on laisse refroidir. S'il cristallise un peu de cinchonine, on en décante la partie liquide. Ensuite on y ajoute de l'eau et on chasse tout l'alcool par la distillation. La quinine reste alors dans le résidu à l'état hydraté, jaune et résinoïde.

Pour obtenir la quinine en cristaux, on la dessèche au bain-marie jusqu'à ce qu'elle n'éprouve plus de perte, puis on la dissout dans l'alcool absolu et on l'abandonne à l'évaporation spontanée, à l'air libre ou dans le vide.

La lessive brune où la quinine brute s'est déposée donne encore une petite quantité de quinine impure ; les eaux-mères non cristallisables, évaporées à siccité et reprises par l'alcool, donnent un peu de *quinoïdine* ; on peut aussi les employer pour en extraire de l'acide quinique ; dans ce cas, on les combine avec de la chaux.

On précipite ordinairement l'extrait acide des quinquinas par de l'hydrate de chaux ; on fait bien alors de prendre aussi de l'acide hydrochlorique pour l'extraction des écorces. Cependant on obtient ainsi un peu moins de quinine, car il reste toujours de la quinine en dissolution dans l'eau*.

Le quinquina jaune (*China flava dura et fibrosa*) peut aussi servir à la préparation de la quinine. Il fournit toujours beaucoup de cinchonine, qui se dépose à l'état cristallisé lorsqu'on abandonne à elle-même la solution alcoolique du précipité. L'extraction se fait du reste comme précédemment.

* Préparation de la quinine, suivant HERMANN, dans *Magaz. f. Pharmac.* tome XX, cahier 3, page 71.

Pour séparer la cinchonine de la quinine, on peut aussi saturer le précipité par de l'acide sulfurique; au commencement il ne cristallise que du sulfate de quinine, et les eaux-mères retiennent principalement du sulfate de cinchonine.

Comme les quinquinas varient beaucoup sous le rapport de la quantité de quinine, on fait bien, avant de les soumettre à ces opérations, d'en examiner la teneur. Ainsi on traite à peu près une trentaine de grammes de quinquina par de l'eau acidulée, et, après avoir concentré l'extrait, on le précipite par un excès de carbonate de soude, puis on épuise le précipité par de l'alcool, et on procède comme nous l'avons indiqué plus haut. On peut aussi combiner la quinine avec l'acide sulfurique; mais alors il faut avoir soin que ce dernier ne soit pas en excès. Les bons quinquinas donnent 4 ou 5 pour cent de sulfate et quelquefois un peu plus; le quinquina jaune donne presque 2 pour cent d'un mélange de sel de quinine et de sel de cinchonine *.

Berzélius propose de précipiter l'extrait de quinquina par une infusion de noix de galle, de dissoudre dans l'alcool le précipité bien lavé, de précipiter la solution par de l'acétate de plomb, puis de précipiter par un alcali la solution séparée du plomb à l'aide de l'hydrogène sulfuré, et enfin de procéder comme nous l'avons déjà indiqué. Par ce procédé on parviendrait peut-être à extraire la plupart des alcalis organiques.

La quinine renfermée dans les quinquinas est unie à de l'acide quinique et en partie aussi à une matière colorante rouge; cette combinaison se détruit déjà en partie par l'eau, mais comme celle-ci laisse toujours du quinate de quinine insoluble, et qu'en outre la combinaison quinique de la matière colorante ne s'y dissout pas, l'addition d'un acide minéral est nécessaire pour transformer toute la quinine en un sel soluble.

Cet alcali cristallise, suivant Pelletier, d'une solution dans l'alcool presque absolu, et d'après J. L., d'une solution aqueuse, bouillante et ammoniacale, sous la forme d'aiguilles soyeuses,

* Essai des quinquinas, *Annal. der Pharmac.* T. III, p. 12, et Duflos, *Journal de Schweigger-Seidel*, t. LXII, p. 310.

brillantes, très fines, et groupées quelquefois en aigrettes. Ordinairement il n'est pas cristallisé, mais il forme une masse poreuse, d'un blanc sale.

Les alcalis minéraux précipitent la quinine de ses dissolutions à l'état de flocons blancs et caillebotteux; ces flocons, ainsi que la quinine cristallisée, sont hydratés.

Cet hydrate se conserve à l'air; il ne conduit pas l'électricité, possède une saveur très amère, n'a point d'odeur, et fond aisément par la chaleur en un liquide oléagineux, qui se concrète par le refroidissement en une masse résinoïde. Il perd son eau lorsqu'on le chauffe longtemps au bain-marie. Il se volatilise en partie sans altération, si on le chauffe avec précaution.

Lorsqu'on fait fondre la quinine dans le vide, elle reprend, par le refroidissement, une texture cristalline.

La quinine séchée à l'air perd à 120° 14,2 pour cent = 3 atomes d'eau.

Chauffée brusquement, elle se décompose; par la distillation sèche, elle dégage de l'ammoniaque. Lorsqu'on la chauffe au contact de l'air, elle brûle avec une flamme claire.

Elle est peu soluble dans l'eau; à la température ordinaire, elle en exige environ 400 parties; à l'ébullition, à peu près 250 parties.

Sa solution a une réaction alcaline; les alcalis concentrés en précipitent la quinine; la teinture d'iode la colore en brun; le deutonitrate de mercure et le nitrate d'argent la précipitent en blanc; la dissolution d'or, en blanc-jaunâtre; celle de platine, en jaunâtre; la solution violette du caméléon minéral lui communique une belle teinte verte (Duflos); la teinture de noix de galle y occasionne un abondant précipité blanc.

L'acide nitrique et l'acide sulfurique concentrés dissolvent la quinine à froid et sans se colorer; la solution sulfurique se colore par l'échauffement d'abord en rouge, puis en noir.

La potasse concentrée transforme la quinine en un alcali liquide, qui a été décrit par Gerhardt sous le nom de *quinoléine*.

La quinine est fort soluble dans l'alcool; 1 partie de quinine n'en exige que 2 parties à l'ébullition; la dissolution reste claire

en se refroidissant, elle est fort amère et possède une réaction alcaline très prononcée.

Les sels de quinine sont tantôt neutres, tantôt acides; ils cristallisent pour la plupart, et sont un peu moins solubles dans l'eau que les sels de cinchonine; ils sont solubles dans l'alcool et bien plus amers que les sels de cinchonine. Les solutions aqueuses des sels de quinine se comportent avec les réactifs comme les solutions de quinine.

Le contact de la lumière solaire colore en grande partie les sels de quinine en jaune ou en brun.

Hydrochlorate de quinine. — a) Sel basique : $2\,C^{+}h + Cl_2 H_2 + 3\,aq$. On peut l'obtenir en saturant la quinine par de l'acide hydrochlorique; toutefois on obtient ainsi souvent une masse résineuse. La meilleure manière de le préparer consiste, selon WINKLER, à mélanger 480 parties de sulfate de quinine, effleuri avec 139 parties de chlorure de barium cristallisé, à maintenir ce mélange avec de l'eau pendant quelque temps à 40°, à filtrer et à évaporer à cristallisation à une température qui ne dépasse pas 40° ; le sel se prend alors en aiguillettes blanches et nacrées. Il est peu soluble dans l'eau.

Le bichlorure de mercure précipite de la solution un sel double qui se sépare en flocons blancs et caillebotteux, et fond aisément par l'échauffement.

Lorsqu'on mélange une solution d'hydrochlorate de quinine ou d'un autre sel de quinine avec de l'acide hydrochlorique et du bichlorure de platine, il se précipite un sel double qui se présente, après la dessiccation, comme une poudre jaune-orangé et cristalline. Ce sel double exige pour se dissoudre 1500 p. d'eau froide et 120 p. d'eau bouillante. L'alcool n'en dissout que $^1/_{2000}$ de son poids. Il se compose de 45,77 bichlorure de platine et 54,23 hydrochlorate de quinine. (J.-L.) Si l'on néglige, dans la préparation de ce sel, l'addition de l'acide hydrochlorique, il se produit deux précipités différents, dont l'un est blanc et l'autre jaune *.

* Suivant mes analyses, ce sel double, séché à 100°, renferme :

Carbone	31,33 —	31,33			
Hydrogène	3,98 —	4,03 —			
Azote	3,61				
Platine	26,29 —	26,0 —	26,2 —	26,5 —	26,3.

b) Sel neutre. — On l'obtient en saturant la quinine par du gaz hydrochlorique sec. Il renferme deux fois autant d'acide hydrochlorique que le sel cristallisé dans des solutions neutres.

Chlorate de quinine. — Il s'obtient à peu près comme l'hydrochlorate; il cristallise en prismes très déliés et réunis en aigrettes, solubles dans l'eau et à l'alcool. Ces cristaux fondent à une douce chaleur; par le refroidissement la masse fondue se prend en une espèce de vernis diaphane; ils font explosion à une température élevée.

Hydriodate de quinine. — *a) Sel basique.* Cristaux mamelonnés. (PELLETIER.) — *b) Sel neutre.* $C^{+}h + J_2\ H_2$; il cristallise en feuillets tendres et jaunes qui perdent à 100° 7,35 pour cent d'eau.

Iodate de quinine.—On l'obtient en saturant la quinine par de l'acide iodique aqueux et évaporant à cristallisation; il cristallise en aiguilles soyeuses et brillantes, semblables au sulfate de quinine. Il est assez soluble dans l'eau; sa solution est précipitée par l'acide iodique libre, en donnant un sel acide fort peu soluble.

L'acide iodique précipite également d'autres sels de quinine fort solubles (SERULLAS). Les autres alcalis organiques, sauf la morphine, se comportent avec l'acide iodique d'une manière semblable.

L'iodate de quinine explosionne par l'échauffement. SERULLAS en a proposé l'emploi en médecine.

Sulfate de quinine.—*a) Sel basique* : $2\ C^{+}h, SO_3 + 8\ aq.$ On l'obtient dans la préparation de la quinine, en traitant cet alcaloïde par l'acide sulfurique; il faut éviter l'emploi d'un excès d'acide sulfurique, sans quoi il se forme un sel neutre fort soluble. Quelques gouttes d'alcali ajoutées à la solution déterminent alors rapidement la cristallisation du sel. Comme celui-ci est assez peu soluble dans l'eau froide, on l'obtient aisément à

Le sel perd à 140° 2,38 pour cent d'eau. Ces nombres conduisent, pour le sel séché à 100°, à la formule : $C_{20}\ H_{24}\ N_2\ O_2,\ H_2\ Cl_2 + Pt\ Cl_4 + aq.$

C. G.

l'état pur; lorsqu'il est coloré, on le purifie par du charbon animal.

Les bons quinas donnent, par l'évaporation des extraits acides et avant qu'on y ajoute un alcali, une portion de sulfate de quinine, qu'on obtient assez blanc par des lavages à l'eau; les eaux-mères en fournissent encore davantage par la concentration.

GUILBERT traite le quina d'abord par de l'ammoniaque aqueuse et fort diluée, afin d'en extraire la matière colorante, la résine et la matière grasse, puis il le traite par de l'acide sulfurique; de cette manière on obtient directement un sel très blanc.

CASSOLA prescrit l'emploi d'une lessive de potasse ou de soude. Il fait bouillir 2 parties de quina jaune avec 8 parties d'eau, renfermant $^1/_{100}$ de potasse caustique, ou $^1/_{33}$ de carbonate de potasse, puis il filtre et épuise le résidu par des lavages, ensuite il traite à plusieurs reprises ce résidu par de l'eau aiguisée par de l'acide sulfurique, sépare l'excès d'acide par du carbonate de chaux, décompose le liquide filtré par du carbonate de potasse, dissout le précipité bien lavé dans de l'alcool, mélange avec de l'acide sulfurique, etc. Ce procédé donne aussi du sulfate de quinine pur sans l'emploi de l'alcool *.

Voici un procédé recommandé par HENRY et PLISSON pour la préparation du sulfate de quinine : On épuise les quinas jaunes par de l'eau chargée d'acide sulfurique, on ajoute à la liqueur filtrée de l'hydrate d'oxide de plomb récemment préparé et encore humide, jusqu'à ce qu'elle soit neutre et décolorée; on enlève l'excès de plomb par de l'acide sulfurique ou par de l'hydrogène sulfuré; après avoir filtré, on ajoute un léger excès de lait de chaux, et l'on neutralise par de l'acide sulfurique le précipité bien lavé. Les eaux-mères renferment du quinate de chaux qu'on peut utiliser pour la préparation de l'acide quinique. Les précipités plombiques renferment encore un peu de quinine que l'on peut extraire au moyen de l'alcool.

Les dernières cristallisations du sulfate de quinine renferment du sulfate de cinchonine qui est plus soluble dans l'eau que le

* *Magazin f. Pharm.*, tome XXV, cahier 3, page 78.

sel de quinine ; les eaux-mères non cristallisables contiennent de la quinoïdine.

Le sulfate de quinine basique forme des aiguilles très fines, blanches, soyeuses et flexibles, ou des lamelles déliées ; il est aussi léger que la magnésie ; sa saveur est fort amère. Il fond aisément et répand une lueur phosphorescente lorsqu'on le frotte dans l'obscurité et qu'il est fondu. Il s'effleurit à l'air sec en perdant les $^3/_4$ de son eau de cristallisation, c'est-à-dire 10,75 pour cent.

La chaleur le décompose; il est fort peu soluble dans l'eau froide ; il en exige, suivant Baup, 740 parties ; il est plus soluble dans l'eau bouillante dont il lui faut 30 parties. Il est encore plus soluble dans l'alcool ; à la température ordinaire, il lui en faut 60 parties de 0,85, et bien moins à chaud. Il est peu soluble dans l'éther.

b) *Sel neutre*. Il s'obtient, en traitant le sel précédent par un excès d'acide, sous la forme de petites aiguilles qui sont des prismes rectangulaires. Geiger l'a obtenu en aiguilles allongées, soyeuses, minces et de l'aspect de l'amiante.

Ce sel réagit acide. Il se compose de 1 atome de quinine, de 1 atome d'acide sulfurique et de 8 atomes d'eau. Il est plus soluble dans l'eau que le précédent ; il n'en exige à la température ordinaire que 11 parties. Par l'échauffement, il fond dans son eau de cristallisation et perd à 100° 24,66 pour cent d'eau.

Il faut dans sa préparation éviter d'employer trop d'acide, car sans cela il cristallise avec difficulté.

L'acide sulfurique concentré détruit aisément les deux sulfates de quinine, les colore en rouge à chaud et finit par les charbonner.

La lumière solaire brunit les deux sels. (Leverkoehn.)

Ils sont fréquemment employés en médecine pour la guérison de la fièvre.

Hyposulfate de quinine. — On l'obtient, par double décomposition, au moyen du sulfate neutre de quinine et de l'hyposulfate de baryte. Il cristallise aisément, et est moins soluble dans l'eau que le sulfate.

Phosphate de quinine. — Il cristallise en aiguilles incolores, transparentes et nacrées, fort solubles dans l'eau et l'alcool. On l'a vanté récemment comme étant préférable au sulfate dans le traitement des fièvres intermittentes.

Ferrocyanhydrate de quinine. — On l'obtient en traitant le sulfate de quinine par du cyanoferrure de potassium, reprenant le produit par de l'alcool tiède et évaporant la dissolution. Il cristallise en aiguilles confuses, jaune-verdâtre, d'une saveur amère qui rappelle un peu celle de l'acide hydrocyanique. Il est fort soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau; celle-ci le décompose à chaud. En Italie, on l'emploie comme médicament.

Oxalate de quinine basique. — $2\,Ch, O + aq.$ (REGNAULT.) Il forme une poudre blanche, cristalline et peu soluble.

Tartrate de quinine. — Il ressemble au précédent, toutefois il est plus soluble.

Citrate de quinine. — On le prépare en décomposant le sulfate de quinine par du citrate de soude acide; il cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau et amères. Les médecins italiens le prescrivent quelquefois.

Quinate de quinine. — Suivant HENRY et PLISSON, on peut l'obtenir non seulement en saturant la quinine par de l'acide quinique, mais aussi en l'extrayant directement des quinas fort riches en quinine. On évapore la décoction aqueuse à consistance de sirop; on la dissout dans trois fois son poids d'eau froide, on filtre, on évapore à moitié, et on ajoute du carbonate de chaux, de manière à ne pas neutraliser tout à fait; puis on neutralise complétement par de l'hydrate d'oxide de plomb, on évapore à consistance de sirop, et l'on épuise par de l'alcool de 0,842. Ensuite, l'alcool ayant été éloigné du liquide filtré, on le traite à plusieurs reprises par de l'eau et de l'alcool, jusqu'à ce que ce dernier ne sépare plus rien; enfin le sel est abandonné à l'évaporation spontanée*.

Un autre procédé consiste à décomposer du quinate de baryte par du sulfate de quinine, à filtrer et à évaporer le liquide à con-

* *Annalen der Pharm.*, tome V, page 206.

sistance de sirop ; le sel en question cristallise alors au bout de quelques jours.

Il cristallise avec difficulté ; on l'obtient à l'état de croûtes, mamelonnées, composées en partie de petites aiguilles ; il ternit à l'air et prend alors l'aspect de la corne. Lorsqu'il est impur, il forme une masse d'un vert sâle et jaunâtre. Il est fort soluble dans l'eau et un peu moins soluble dans l'alcool absolu. Il verdit le sirop de violette. Quand il se forme en présence d'un excès d'acide il cristallise plus aisément en aiguilles.

On a proposé de l'employer comme médicament.

Acétate de quinine. — Il cristallise en aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau froide, fort solubles dans l'eau bouillante. Il perd par la chaleur une partie de son acide.

Gallate de quinine. — C'est une poudre presque insoluble dans l'eau froide, quelquefois grenue et translucide.

Les sels de quinine, lorsqu'ils sont purs, ont une amertume franche, fondent aisément par la chaleur et ne laissent aucun résidu par la calcination. Dans le commerce, on rencontre quelquefois le sulfate falsifié avec du sulfate de chaux, de la craie, de la magnésie, de l'acide borique, du sucre, de la manne, de la fécule, de l'acide stéarique et de la cinchonine ; la présence des matières minérales se découvre facilement par la calcination du sel ; le sucre et la manne s'en extraient au moyen de l'eau froide ; l'acide stéarique reste à l'état insoluble, si l'on traite le sel par de l'eau acidulée ; la fécule se reconnaît à la coloration bleue qu'elle communique à la teinture d'iode. Lorsque la quinine contient de la cinchonine, cela se voit quelquefois déjà à l'apparence du produit, il est alors moins léger qu'à l'état pur, car les cristaux de cinchonine sont plus gros et plus durs ; l'alcool affaibli dissout la quinine et laisse en grande partie la cinchonine. On peut aussi décomposer le sel par un alcali et reprendre le précipité par de l'éther ; lorsqu'il renferme de la cinchonine, celle-ci reste à l'état insoluble. La coloration rouge du sulfate de quinine au contact de l'acide sulfurique, à froid, y indique un mélange de salicine. (*Voir*, pour l'essai du sulfate de quinine, *Magaz. f. Pharmacie*, tome VI, page 78 ; XI, page 36 ; XIII, page 71 ; XVI, page 60 ; XVII,

pages 72 et 143, et SCHWEINSBERG, dans le même journal, tome XXII, page 137.)

Cinchonine.

Formule : $C_{20} H_{24} N_2 O$. (J.-L.)

PELLETIER et CAVENTOU reconnurent, en 1820, l'alcalescence du principe cristallisable, extrait du quina par GOMES, en 1811, dans un état d'assez grande pureté, et en enseignèrent le mode de préparation.

Cet alcali se rencontre particulièrement dans les quinas bruns et les quinas gris ; les autres espèces en renferment moins, et contiennent plus de quinine.

On prépare la cinchonine d'après le même procédé que la quinine, en se servant du *China Huanuco* ou du *Ch. rubiginosa*. Comme la cinchonine est plus soluble que la quinine, il faut traiter l'écorce, réduite en poudre fine, à plusieurs reprises par de l'eau bouillante et chargée d'acide ; on ajoute un excès de carbonate de soude à l'extrait concentré ; tant qu'un précipité se forme, on épuise celui-ci par de l'alcool de 90 centièmes et bouillant, et l'on filtre le liquide tout chaud. La cinchonine cristallise alors en partie par le refroidissement ; on en obtient davantage par la concentration de la solution. Les eaux-mères retiennent de la quinine et de la quinoïdine. On purifie les cristaux de cinchonine à l'aide du charbon animal, après les avoir dissous dans de l'alcool concentré.

La cinchonine peut aussi être séparée de la quinine au moyen de l'éther ; ce liquide ne dissout que ce dernier alcaloïde.

La cinchonine pure cristallise en gros prismes quadrilatères limpides et brillants, ou en aiguilles blanches et déliées, réfractant fortement la lumière. Elle est sans odeur, presque sans saveur, et ne détermine qu'à la longue une légère amertume dans le gosier, ce qui la distingue de la quinine. Elle est inaltérable à l'air, fond un peu plus difficilement que la quinine, ne perd point d'eau par la chaleur et se sublime presque entièrement, par une chaleur ménagée, en nuages blancs qui viennent se conden-

ser, sur les parties froides, en flocons légers ou en aiguilles brillantes, semblables à l'acide benzoïque; pendant cette sublimation elle dégage une odeur aromatique.

La quinine ne se comporte pas ainsi. Toutefois, si la chaleur est forte, la cinchonine se charbonne et brûle à l'air avec une flamme lumineuse.

Elle est à peine soluble dans l'eau froide et ne dissout que dans 2500 parties d'eau bouillante. La solution aqueuse n'est que légèrement troublée par la teinture de noix de galle; les autres réactifs, dont nous avons rapporté la manière d'être en parlant de la quinine, se comportent différemment avec la cinchonine.

L'acide nitrique et l'acide sulfurique concentrés ne l'altèrent point à froid; ce dernier le charbonne à chaud.

La cinchonine se dissout peu dans l'alcool aqueux et froid; elle y est plus soluble lorsqu'il est concentré et bouillant. La solution est amère et possède une réaction alcaline; concentrée et bouillante elle dépose, en se refroidissant, la cinchonine à l'état cristallisé. Les solutions de quinine ne présentent pas ce caractère.

Sels de cinchonine. — La cinchonine neutralise complétement les acides et donne avec eux des sels bien définis, et en majeure partie cristallisables. Ordinairement ces sels sont plus solubles dans l'alcool et l'eau que les sels correspondants à base de quinine; ils sont extrêmement amers et insolubles dans l'éther. La teinture d'iode colore en brun leur solution aqueuse; les sels de mercure et d'argent ne les précipitent pas, les solutions d'or et de mercure les précipitent en jaune, le manganate de potasse les colore en vert (DUFLOS); les alcalis minéraux et la teinture de noix de galle y occasionnent un abondant précipité blanc.

Hydrochlorate de cinchonine basique. — $2\,C^{+}i,\ Cl_2\,H_2$. — Il cristallise en prismes quadrilatères et obliques, aplatis, transparents et d'un éclat soyeux; ces cristaux sont souvent épointés par trois ou quatre faces. On l'obtient aussi quelquefois en aiguilles ramifiées, blanches et brillantes. Le bichlorure de mercure occasionne dans sa solution aqueuse la formation d'un sel double en flocons blancs et caillebotteux; le bichlorure de platine y préci-

pite un sel double jaune renfermant, suivant DUFLOS, 27,3 pour cent de platine.

Hydriodate de cinchonine basique.—$2 C^{+}i, I_2 H_2 + 2$ *aq.* (REGNAULT.) Aiguilles transparentes et nacrées, fort solubles dans l'eau bouillante.

Chlorate de cinchonine. — On l'obtient en belles aiguilles blanches, brillantes et groupées en aigrettes. Il se comporte à peu près comme le chlorate de quinine.

Iodate de cinchonine. — $2 C^{+}i, I_2 O_5, H_2 O$. Il forme de beaux prismes blancs, réunis par groupes, et de l'éclat de l'amiante.

Sulfate de cinchonine.—*a*) *Sel basique* : $2 C^{+}i, SO_3$, 3 *aq.* (REGNAULT.) On traite par de l'acide sulfurique étendu la cinchonine brute obtenue dans l'extraction des quinas, en ayant soin d'éviter un excès d'acide ; on fait cristalliser par l'évaporation de la solution. Le sulfate de cinchonine forme des prismes à base rhombe, raccourcis et nacrés, quelquefois aussi des feuillets irréguliers et brillants ; il ne s'altère pas à l'air, et possède une saveur amère. Il fond un peu au dessus du point d'ébullition de l'eau, et se décompose à une température élevée. Il est assez soluble dans l'eau, et en exige, à la température ordinaire, 54 parties ; il se dissout aisément dans l'alcool, dont il lui faut, à la température ordinaire, 6 1/2 parties de 0,85, et 11 1/2 parties à l'état absolu. Il est insoluble dans l'éther.

b) *Sel neutre.* On l'obtient en traitant le précédent par plus d'acide sulfurique. Il cristallise en octaèdres à base rhombe, incolores et transparents, et se compose de 1 atome de cinchonine, 1 atome d'acide sulfurique et 4 atomes d'eau de cristallisation. Il s'effleurit à l'air sec, est fort soluble, et exige, pour se dissoudre à la température ordinaire, la moitié de son poids d'eau et son poids d'alcool.

L'acide sulfurique concentré et en excès altère aisément la cinchonine, de sorte que dans la préparation du sulfate il faut éviter d'employer trop d'acide.

Nitrate de cinchonine. — Il se compose, d'après REGNAULT, suivant la formule $2 C^{+}i, N_2 O_5$, 3 *aq.*

Phosphate de cinchonine. — Il cristallise difficilement ; par l'évaporation, il donne une masse opaque qui, au contact de l'eau

froide, prend, au bout de quelques jours, une texture cristalline. Il est fort soluble dans l'eau.

Oxalate de cinchonine. — Se comporte comme le sel correspondant à base de quinine.

Tartrate de cinchonine. — Donne les mêmes réactions que le tartrate de quinine.

Quinate de cinchonine. — On l'obtient à peu près comme le quinate de quinine. Il cristallise en aiguilles soyeuses réunies par groupes radiés; lorsqu'il est impur, il cristallise en grains irréguliers. Sa saveur est amère et âcre. Il est fort soluble dans l'eau, et un peu moins soluble dans l'alcool. HENRY et PLISSON ont proposé l'emploi de ce sel en médecine.

Acétate de cinchonine. — Ce sel, pris en dissolution, réagit toujours acide; il devient neutre lorsqu'on l'évapore doucement, et forme alors une masse feuilletée et brillante. L'eau le décompose en partie en sel acide et en sel basique.

Gallate de cinchonine. — Il ressemble beaucoup au gallate de quinine.

Une solution de tannin peut servir à découvrir la quinine et la cinchonine dans le quinquina; l'extrait aqueux de cette écorce donne avec elle un précipité blanc-grisâtre qui est plus ou moins abondant suivant la proportion des alcaloïdes renfermés dans l'écorce.

Quinoïdine.

SERTUERNER a donné ce nom à un troisième alcaloïde qui, selon lui, se rencontre dans les quinas jaunes et les quinas rouges.

D'autres chimistes avaient déjà, avant lui, remarqué un alcali particulier dans les eaux-mères incristallisables provenant de la préparation de la quinine et de la cinchonine. (THIEL, *Magazin f. Pharmacie*, t. II, p. 83; BUCHOLZ fils, *Trommsdorf's neues Journ. d. Pharm.*, t. VI, cahier 2, p. 94; GRUNER, *Brandes's Archiv.*, t. XII, p. 156.) Suivant GEIGER, cet alcaloïde ne serait qu'un mélange de quinine, de cinchonine et de deux résines. (*Magaz. f. Pharm.*, t. VII, p. 44.) HENRY et DELONDRE, ainsi que GUIBOURT, sont parvenus à des résultats semblables. (*Journal*

de Pharm., mars 1830, p. 144, et *Journal de Chimie médicale*, juin 1830, p. 353.)

Les expériences de ces pharmaciens ne sont toutefois pas assez rigoureuses pour établir la non existence de ce troisième alcaloïde, dont la capacité de saturation a été trouvée assez forte.

La quinoïdine de SERTUERNER se précipite sous la forme d'une masse brune, résinoïde, diaphane en lamelles, et de l'aspect de la colophane. Elle est sans odeur, et possède de l'amertume comme la quinine; elle n'est point volatile, fond par la chaleur, et brûle à l'air sans laisser de résidu ; elle est presque insoluble dans l'eau froide et fond dans l'eau chaude. Sa solution présente à peu près les mêmes réactions que les solutions de la quinine.

Elle est fort soluble dans l'alcool; l'éther trouble la solution alcoolique et en sépare des flocons brun-noirâtre.

Elle neutralise complétement les acides et donne avec eux des combinaisons visqueuses, brunes, amères, fort solubles dans l'eau et l'alcool, et qui ne cristallisent pas.

Suivant KOCH, 128 parties de quinoïdine parfaitement desséchée saturaient 20 parties d'acide sulfurique concentré; lorsqu'elle avait été préalablement épuisée par l'éther, 120 parties de quinoïdine saturaient la même quantité d'acide sulfurique.

La capacité de saturation de la quinoïdine serait donc bien plus forte que celle de la quinine et de la cinchonine.

Ces expériences sont d'ailleurs à reprendre, car tout annonce qu'elles ont été faites sur un produit bien impur.

Aricine.

Formule : $C_{20}\ H_{24}\ N_2\ O_3$. (PELLETIER.)

Elle fut découverte, en 1828, par PELLETIER et CORIOL dans un quinquina venu d'Arica. On l'obtient par le même procédé que la quinine et la cinchonine. Ses propriétés ressemblent à celles de la cinchonine.

Elle cristallise en aiguilles blanches, transparentes et brillantes; sa saveur, d'abord nulle, devient peu à peu amère et âcre. Elle est inaltérable à l'air, très fusible et non volatile.

PELLETIER considère les trois alcalis des quinquinas comme

dérivés d'un même radical et ne différant que par la proportion d'oxigène, de telle sorte qu'on aurait :

$$(C_{20}\ H_{21}\ N_2) + O = \text{Cinchonine.}$$
$$(C_{20}\ H_{24}\ N_2) + O_2 = \text{Quinine.}$$
$$(C_{20}\ H_{24}\ N_2) + O_3 = \text{Aricine.}$$

L'aricine est insoluble dans l'eau ; elle est plus soluble dans l'alcool que la cinchonine ; elle se dissout également dans l'éther, ce qui la distingue de cette dernière base.

L'acide nitrique concentrée colore l'aricine en vert foncé ; la quinine et la cinchonine se combinent avec cet acide sans se colorer.

Les *sels d'aricine* sont fort amers, fort solubles dans l'eau et l'alcool, et insolubles dans l'éther.

Le *sous-sulfate* donne par l'évaporation de sa solution aqueuse une masse non cristalline et opaque comme de la corne ; lorsqu'elle est concentrée elle se prend par le refroidissement en une gelée blanche et tremblottante. L'alcool bouillant dépose ce sel à l'état d'aiguilles soyeuses, fort semblables au sulfate de quinine. Le *sulfate simple* cristallise également en aiguilles brillantes.

Pitoxine.

Cet alcaloïde se rencontre, suivant PERETTI, dans le *China Pitoxa*. On épuise par de l'alcool l'extrait aqueux de l'écorce, on éloigne l'alcool par la distillation, on dissout le résidu par l'eau, et on précipite la solution par de l'ammoniaque ; on traite le précipité par de l'éther qui s'empare du tannate de pitoxine. L'eau extrait du résidu de la pitoxine pure.

Seul, cet alcali n'est pas amer. Il n'a de l'amertume qu'en combinaison avec les acides. Il fond un peu au dessus de 120°, et se sublime en partie en fines aiguilles.

Son sulfate cristallise en prismes radiés, renfermant 4 pour cent d'acide et 96 pour cent de base. L'acétate ne cristallise pas.

GRUNER a trouvé dans un quina de Carthagène un alcaloïde insipide, cristallisant en aiguilles déliées. Cet alcaloïde se dissout dans l'alcool et l'éther, et est insoluble dans l'eau. Il donne avec

l'acide sulfurique un sel qui cristallise en aiguilles quadrilatères, ayant l'amertume de l'aloès. 100 parties de cet alcaloïde saturent 14,69 d'acide sulfurique.

Le *China nova* renfermerait aussi, suivant GRUNER, un alcaloïde particulier, dont 100 parties saturent 12,3 parties d'acide sulfurique.

MILL a désigné sous le nom de *blanquinine* un alcaloïde extrait de l'écorce de *Cinchona ovifolia* et *C. macrocarpa*, appelée par MUTIS *China blanca*.

ALCALOÏDES CONTENUS DANS LES PAPAVÉRACÉES.

Morphine.

Formule : C_{35} H_{40} N_2 O_6.

Elle se rencontre dans l'opium, dans le suc laiteux du pavot (*Papaver somniferum*, *P. orientale*) et probablement encore dans d'autres papavéracées.

Le *Magisterium opii*, qui figure dans certaines pharmacopées depuis le XVIIe siècle, n'est autre chose que de la morphine impure.

On l'extrait de l'opium par divers procédés. Le plus simple consiste à épuiser à froid l'opium par de l'eau pure; on évapore l'extrait à consistance de sirop, et on y ajoute, pendant qu'il est encore chaud, un grand excès de carbonate de soude en poudre, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. Au bout de vingt-quatre heures, on recueille le précipité et on le lave à l'eau froide; lorsque celle-ci n'en est plus colorée, on le traite à froid par de l'alcool de 0,85, on le dessèche de nouveau, et on l'épuise à froid par de l'acide acétique fort étendu; il faut, dans cette dernière opération, n'employer jamais beaucoup d'acide à la fois, et attendre toujours que les portions employées soient neutralisées; on passe au filtre, et on précipite le liquide par de l'ammoniaque, en ayant soin de ne pas l'ajouter en excès. On dissout le précipité, après l'avoir bien lavé, dans de l'alcool bouillant; la morphine cristallise par le refroidissement; on obtient de nouvelles portions par la concentration des eaux-mères. (MERCK.)

Suivant MOHR, on fait macérer l'opium dans trois fois son poids d'eau; on l'exprime à plusieurs reprises, et on verse les extraits dans un lait de chaux, pour les faire bouillir pendant quelques minutes. Si l'on verse la chaux dans les extraits, il s'attache aux parois une masse gluante qui se dissout avec difficulté; la morphine est d'abord précipitée par la chaux avant de s'y dissoudre; les matières colorantes ainsi que la narcotine sont complétement précipitées par la chaux. On filtre le liquide coloré à travers un linge, et on lave le résidu à l'eau bouillante. Le liquide ayant été concentré, on le filtre de nouveau, on le porte à l'ébullition, et on y ajoute 60 grammes de sel ammoniac en poudre par kilogramme d'opium. Lorsque le liquide est fort concentré, il se produit immédiatement un précipité; dans le cas contraire, la morphine ne cristallise ordinairement qu'au bout de quelque temps, surtout par l'agitation; on la purifie en la dissolvant dans l'acide hydrochlorique, faisant bouillir avec du lait de chaux et précipitant de nouveau par de l'ammoniaque.

MERCK prescrit, pour l'essai de l'opium, d'en faire bouillir une demi-once avec 8 onces d'alcool ordinaire, de filtrer et de reprendre le résidu par de nouvelles 4 onces d'alcool. On évapore les extraits à siccité, après y avoir ajouté 2 drachmes de carbonate de soude; on délaie la masse dans l'eau froide, puis on la décante dans un verre cylindrique et étroit; on lave le résidu encore avec un peu d'eau, et on le laisse ensuite en contact pendant une heure avec une once d'alcool froid de 0,85. Enfin, le tout ayant été porté sur un filtre, on lave avec de l'alcool, on sèche le précipité, et on le dissout dans une demi-once de vinaigre distillé et étendu de son poids d'eau; cette solution est filtrée, puis précipitée par un léger excès d'ammoniaque; la morphine se précipite alors, surtout si l'on frotte les parois du vase. On la recueille douze heures après pour la sécher et la peser. Les bonnes sortes d'opium donnent ainsi 30 à 40 grains de morphine pure.

On peut aussi, au lieu de l'eau pure, se servir de solutions acidulées ou de solutions de sel marin pour l'extraction de l'opium.

D'après la méthode de GREGORY, l'opium est mis en macération dans de l'eau, dont la température ne dépasse pas 38° C.,

et l'on évapore les liqueurs à mesure qu'elles sont saturées. L'évaporation se fait dans un vase de fer ; pour saturer l'acide libre, on y ajoute une quantité suffisante de marbre en poudre grossière.

Quand la liqueur est réduite à consistance de sirop, on y ajoute un excès de muriate de chaux, et l'on continue à faire bouillir pendant quelques minutes. Le muriate de chaux doit être exempt de fer, à cause de la couleur que communiquerait au liquide le méconate de fer. On verse la liqueur dans un vase assez large, et quand elle est refroidie on l'étend d'eau de manière à en séparer beaucoup de flocons résineux.

Dans cette partie de l'opération beaucoup de méconate de chaux et de matière colorante est mis en liberté; cette dernière se sépare d'autant mieux que la liqueur a été plus concentrée et qu'on n'y verse pas trop d'eau, car autrement celle-ci dissoudrait en partie les flocons, et rendrait trouble la liqueur filtrée. Quand les flocons se sont déposés, on évapore de nouveau en mettant un petit morceau de marbre dans chaque capsule pour neutraliser l'acide libre, et l'on décante le liquide du dépôt avant de faire cristalliser. A cette époque, on essaie si l'on a ajouté assez de muriate de chaux, en mélangeant une portion de la liqueur claire et chaude avec une quantité égale de la première infusion concentrée ; il faut alors qu'il se fasse un précipité de méconate de chaux. Quand la liqueur s'est prise en masse et qu'elle est refroidie, on exprime les cristaux pour en séparer une eau-mère noire.

On dissout les cristaux dans l'eau, à une température de 15° C, et l'on filtre à travers une étoffe de laine pour en séparer quelques impuretés. Le liquide, auquel on ajoute un peu de muriate de chaux, est ensuite évaporé, neutralisé, en un mot traité comme précédemment. Enfin le liquide, entièrement débarrassé de méconate de chaux, est légèrement acidulé, pour que la matière colorante devienne plus soluble. Le muriate de morphine est alors légèrement brun ; on le dissout dans l'eau bouillante ; on sature par la craie et on le mêle avec du charbon animal. De nouvelles quantités d'eau chaude sont ajoutées, jusqu'à ce que le sel reste dissous à froid.

On maintient le mélange à une température de 88° C pendant 24 heures, puis on le jette sur un filtre; si le liquide filtré n'est pas entièrement limpide, on y ajoute quelques gouttes d'acide hydrochlorique, et l'on évapore à cristallisation. Ensuite les cristaux sont exprimés par portions de 6 onces dans un linge de coton; les gâteaux sont desséchés dans une étuve, chauffée à 38° C; enfin on enlève le linge et on gratte les parties colorées. Toute la morphine est séparée dans la première ou la deuxième cristallisation, pourvu qu'il y ait un léger excès de muriate de chaux et que l'évaporation soit poussée assez loin. (Gregory.)

La morphine se trouve dans l'opium à l'état de méconate; cette combinaison se dissout dans l'eau. Les solutions de morphine dans l'acide hydrochlorique ou acétique sont également solubles dans ce liquide. L'emploi des solutions salines dans l'extraction de la morphine, a pour but d'éloigner les matières colorantes de l'opium qui y sont insolubles, et de faciliter ainsi la purification de cet alcaloïde.

Pour voir si la morphine renferme de la narcotine, on la traite par de l'éther; celui-ci dissout la narcotine; on peut aussi la traiter par de l'ammoniaque caustique et aqueux où la morphine seule se dissout. Lorsque la morphine est mélangée de narcotine, on l'en purifie au moyen d'une solution fort diluée d'acide acétique.

La morphine cristallise tantôt en prismes rectangulaires terminés par un biseau, tantôt en octaèdres. Les cristaux sont blancs, brillants, transparents et sans odeur; leur saveur est amère et persistante; ils ternissent à une douce chaleur, fondent et perdent 2 atomes d'eau de cristallisation. Ils sont inaltérables à l'air; les cristaux fondus se prennent par le refroidissement en une masse radiée; une chaleur élevée les décompose.

L'acide nitrique concentré colore la morphine en rouge; l'acide iodique aqueux, ainsi que les iodates alcalins mélangés d'acide sulfurique, la colore en brun rouge, comme le kermès, en dégageant des vapeurs d'iode. On aperçoit encore une coloration jaune dans un liquide contenant 1/7000 de morphine.

Le perchlorure de fer la colore en bleu foncé, mais cette teinte ne persiste point.

La morphine est peu soluble dans l'eau froide ; suivant MERCK, 500 parties d'eau bouillante ne dissolvent qu'une partie de morphine ; par le refroidissement de la solution, l'alcaloïde se précipite en grande partie à l'état de petits cristaux ; la solution refroidie retient 1/1000 de morphine.

Une solution d'or la colore en bleu ; une solution d'argent la colore peu à peu en gris noirâtre ; la solution de manganate de potasse lui communique une teinte verte. (DUFLOS.)

A froid, l'alcool ne dissout que fort peu la morphine ; elle exige, suivant BUCHHOLZ, 24 parties d'alcool bouillant de 85 centièmes. L'alcool de 96 centièmes dissout à froid 1/90 de morphine. La solution est fort amère, alcaline et excessivement vénéneuse.

La morphine est à peine soluble dans l'éther ainsi que dans les huiles essentielles. Suivant ROBINET, les alcalis, l'eau de chaux même, la dissolvent aisément.

Sels de morphine. — On les obtient directement en dissolvant la morphine dans les acides étendus. Ils sont en grande partie cristallisables, fort solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Ils possèdent une saveur amère et nauséabonde ; comme la noix vomique, ils produisent, déjà en légère quantité, des effets narcotiques ; à haute dose, leur action est mortelle. Le perchlorure de fer les colore en bleu, l'acide nitrique les rougit. Leurs solutions sont précipitées par l'acide iodique en flocons bruns, avec dégagement d'iode. (SERULLAS.).

La teinture d'iode les colore également en rouge brun ; la solution d'or colore en bleu leur solution diluée, par suite de la réduction du métal.

Le nitrate d'argent en est aussi réduit au bout d'un certain temps ; le manganate de potasse leur communique une teinte verte passagère. (DUFLOS.)

L'iodure de potassium, le sel marin et le bichlorure de platine précipitent les sels de morphine en blanc lorsqu'ils ne sont pas trop dilués ; la teinture de noix de galle n'occasionne que dans

une solution concentrée de légers flocons blanc grisâtre; elle ne précipite pas les solutions diluées de morphine.

Les alcalis minéraux en séparent la morphine à l'état d'une poudre blanche et cristalline. La chaleur décompose les sels de morphine.

Nitrate de morphine. — Il forme des aiguilles groupées en étoiles, fort amères et très solubles dans l'eau.

Hydrochlorate de morphine. — M^+, $Cl_2 H_2 + 6$ *aq*. L'acide hydrochlorique concentré n'attaque pas beaucoup la morphine à froid; lorsqu'on y ajoute de l'eau, il se produit d'abord un coagulum épais qui disparaît dans beaucoup d'eau. Il cristallise en prismes blancs, soyeux et groupés en aigrettes, d'une saveur fort amère. Les cristaux sont inaltérables à l'air. Ils se dissolvent dans 16 à 20 parties d'eau froide et dans leur poids d'eau bouillante. Il arrive souvent que la dissolution de ce sel dans l'eau, ne donne pas immédiatement un précipité de morphine, quand on y ajoute un excès d'ammoniaque ; mais le mélange ne se trouble qu'après une agitation très prolongée. L'hydrochlorate de morphine est encore plus soluble dans l'alcool.

Ce sel est employé en médecine.

Sulfate de morphine. — M^+, $S O_3$, 6 *aq*. Il cristallise en prismes incolores, tendres, amers, groupés en aigrettes et doués d'un éclat soyeux. A la température ordinaire, il ne s'altère pas à l'air, mais à 96° R., il cède son eau de cristallisation ; il est fort soluble dans l'eau. Le sel cristallisé renferme 6 atomes d'eau ; chauffé à 96° R., il n'en perd que 5 atomes, et retient le sixième; exposé ensuite à l'air, il attire avec avidité l'eau qu'il avait dégagée. (J. L.). Il existe aussi un *sulfate de morphine acide*.

Phosphate de morphine. — Il cristallise en gros prismes hexagones, obliques et à base rhombe, qui ternissent à l'air.

Carbonate de morphine. — Il cristallise, dit-on, en prismes rectangulaires, terminés par un sommet de quatre faces, et qui possèdent un éclat vitreux. Suivant Bucholz, il est peu soluble dans l'eau; d'après Choulant, il n'en exigerait au contraire que quatre parties. Sa saveur est légèrement amère ; il se compose de 22 morphine, 28 acide carbonique et 50 eau (Choulant), et constitue par conséquent un sel acide. Il perd son acide à une douce cha-

leur; l'existence de ce carbonate est du reste fort problématique.

Tartrate de morphine. — On l'obtient en prismes enchevêtrés et fort solubles dans l'eau.

Citrate de morphine. — Les médecins anglais le prescrivent sous le nom de *black drops* (gouttes noires).

Acétate de morphine. — Il cristallise par l'évaporation spontanée d'une solution acide, à l'état de prismes tendres et groupés en aigrettes. Sa saveur est fort amère, il est fort soluble dans l'eau et un peu moins soluble dans l'alcool; à la longue, il perd une partie de son acide, et ne se dissout alors plus qu'en partie dans l'eau.

Ce sel s'emploie en médecine.

Méconate de morphine. — Il est renfermé dans l'opium; il ne cristallise pas, se dissout aisément dans l'eau et l'alcool, et colore en rouge les sels de peroxide de fer. Ces sels peuvent donc s'employer comme réactifs dans l'essai de l'opium.

Codéine.

Formule : $C_{35}\ H_{40}\ N_2\ O_5$ (REGNAULT).

Cet alcaloïde fut découvert en 1832 par ROBIQUET; comme le précédent, il se rencontre dans l'opium.

On l'obtient comme produit accidentel dans la préparation de d'hydrochlorate de morphine d'après le procédé de GRÉGORY. (p. 592); on dissout cet hydrochlorate, selon ROBRIQUET, dans l'eau, et l'on précipite la morphine par de l'ammoniaque caustique; les eaux-mères retiennent la codéine. On évapore cellesci, et l'on obtient alors un sel double d'hydrochlorate d'ammoniaque et d'hydrochlorate de codéine. Ce dernier ayant été exprimé, on le lave avec un peu d'eau, puis on le traite par une lessive de potasse, qui sépare la codéine à l'état d'une masse gluante qui finit par durcir et devient cristalline. Cette masse est traitée par l'éther qui dissout la codéine et l'abandonne par l'évaporation, surtout si l'on y ajoute un peu d'eau.

D'après MERCK, on obtient la codéine en épuisant à froid par l'alcool le précipité de morphine brute produit par le carbonate de soude; on neutralise le liquide par de l'acide sulfurique, et,

l'alcool ayant été chassé par l'évaporation, on y ajoute de l'eau tant que le mélange se trouble; après avoir filtré le liquide, on l'évapore à consistance de sirop, et l'on mélange ce résidu avec le tiers de son volume d'une lessive de potasse moyennement concentrée, et avec quatre fois son volume d'éther; on agite le tout dans un vase bien bouché. Le liquide éthéré donne, en s'évaporant, des cristaux de codéine pure; on répète le traitement par l'éther afin d'extraire toute la codéine.

Cet alcali cristallise d'une solution aqueuse en octaèdres réguliers, incolores et transparents, qui perdent par la chaleur 2 atomes = 5, 8 pour cent d'eau. Une solution éthérée le dépose à l'état d'aiguilles raccourcies, transparentes et blanches, qui fondent à 150° sans perdre de leur poids.

Les solutions de codéine ont une saveur amère, possédent une réaction fort alcaline, ne rougissent pas par l'acide nitrique, et ne bleuissent pas par le chlorure de fer.

La codéine est bien plus soluble dans l'eau que la morphine; 1 partie en exige environ 80 parties d'eau à la température ordinaire, et 17 parties à la température de l'ébullition. Chauffée dans une petite quantité d'eau, elle s'y liquéfie et donne des gouttelettes oléagineuses plus pesantes que l'eau.

Elle est fort soluble dans l'alcool ainsi que dans l'éther, mais elle est insoluble dans les alcalis aqueux, ce qui la distingue de la morphine.

Sels de codéine.—La codéine sature complétement les acides, et donne avec eux des sels qui, comme le nitrate pur, cristallisent très aisément.

Leurs solutions ne sont pas altérées par les réactifs indiqués plus haut; toutefois la teinture de noix de galle y occasionne un abondant précipité, ce qui distingue les sels de codéine des sels de morphine.

Thébaïne.

Formule: $C_{25}\ H_{28}\ O_{2}\ N_{3}$ (KANE).

Synonyme: paramorphine.

Elle fut obtenue, pour la première fois, par THIBOUMÉRY; PELLETIER et, plus tard, COUERBE l'ont examinée.

On l'obtient en lavant le précipité, produit par l'hydrate de chaux dans une infusion d'opium, jusqu'à ce qu'il soit incolore, dissolvant dans un acide étendu, précipitant par l'ammoniaque, desséchant le précipité et le dissolvant dans l'alcool ou l'éther; la thébaïne cristallise alors par l'évaporation en cristaux incolores et grenus, ou en aiguilles. Elle possède une saveur âcre et métallique, ainsi qu'une réaction fort alcaline.

Elle devient fort électrique par le frottement. Elle fond entre 130 et 150° et se solidifie à 110°; une température plus élevée la décompose.

Elle est peu soluble dans l'eau, mais fort soluble, même à froid, dans l'alcool et l'éther. Les acides concentrés la détruisent en la résinifiant. L'acide sulfurique contenant de l'acide nitrique la colore en rouge de sang; l'acide nitrique seul ne détermine pas cette coloration; elle ne bleuit point par les sels de fer.

Lorsqu'on la neutralise par des acides étendus, elle donne des sels cristallisables, d'où les alcalis la reprécipitent.

La thébaïne cristallisée contient 4 pour cent = 2 atomes d'eau.

Pseudo-morphine.

Formule : C_{27} H_{36} N_2 O_{24} (PELLETIER).

Elle fut découverte en 1832 par PELLETIER, qui l'obtint deux fois dans le traitement de grandes quantités d'opium. On ne la rencontre pas dans toutes les sortes d'opium.

Ce chimiste l'obtint en précipitant l'extrait aqueux de l'opium par de l'ammoniaque, dissolvant ce précipité dans de la soude caustique qui dissout la morphine et la pseudo-morphine, sans toucher à la narcotine, sursaturant la solution alcaline par de l'acide sulfurique et précipitant la morphine par de l'ammoniaque.

Le liquide filtré dépose, par l'évaporation, la pseudo-morphine à l'état de lamelles micacées. On la dissout dans l'eau bouillante et on y ajoute de l'ammoniaque; la pseudo-morphine cristallise alors en feuillets brillants.

Elle est peu soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool étendu et insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther. La potasse et la soude caustique la dissolvent aisément; elle est précipitée par les

acides en retenant une certaine quantité de ces corps. L'ammoniaque en dissout autant que l'eau pure.

Les sels de peroxide de fer la colorent en bleu comme la morphine; la combinaison verdit par l'ébullition.

L'acide sulfurique et l'acide nitrique dilués ne la dissolvent qu'en petite quantité; elle est plus soluble dans l'acide hydrochlorique et surtout aussi dans l'acide acétique.

Sa combinaison avec l'acide sulfurique renferme 8,8 pour cent d'acide. On n'a pas examiné les autres sels.

Narcéine.

Formule : $C_{28}\ H_{40}\ N_2\ O_{12}$ (COUERBE).

Cette substance, découverte en 1832 par PELLETIER, se rencontre également dans l'opium. On l'obtient à l'aide de l'extrait aqueux de l'opium, d'où l'on a préalablement extrait l'acide méconique, la méconine, la morphine et la narcotine, en dissolvant cet extrait dans l'eau, filtrant, ajoutant au liquide filtré un excès d'ammoniaque, faisant bouillir pour en chasser l'ammoniaque excédante, laissant refroidir, filtrant de nouveau, concentrant le liquide filtré par l'évaporation, et précipitant enfin par de l'eau de baryte; puis on ajoute du carbonate d'ammoniaque au liquide filtré, afin d'enlever l'excès de baryte, et l'on évapore le liquide filtré à consistance de sirop; la narcéine cristallise alors au bout de quelques jours à l'état impur. On la presse pour enlever l'eau-mère, et on la traite par de l'alcool bouillant de 0,823; on filtre et l'on chasse la plus grande partie de l'alcool. La narcéine cristallise alors par le refroidissement du liquide; on peut la purifier par une nouvelle cristallisation.

Lorsqu'elle est souillée d'un peu de méconine ou de codéine, on la purifie au moyen de l'éther, qui dissout ces deux substances et laisse la narcéine.

Elle cristallise en aiguilles incolores, soyeuses et aplaties, d'une saveur légèrement amère et métallique; elle fond à 92°. A une température élevée elle se décompose. Les produits de sa distillation sèche sont acides.

Les acides minéraux concentrés la détruisent aisément; l'acide hydrochlorique fumant, étendu d'un peu d'eau, la colore

en bleu d'azur; par l'évaporation lente, le liquide devient d'abord rouge, puis violet et enfin d'un bleu foncé. Les substances hygrométriques, telles que le chlorure de calcium, déterminent des colorations semblables dans sa solution aqueuse.

L'acide nitrique concentré détruit la narcéine, en formant de l'acide oxalique et probablement aussi de l'acide nitro-picrique.

Les acides végétaux ne colorent pas la narcéine, sauf en présence d'un acide minéral énergique; ainsi, l'acide tartrique colore en bleu l'hydrochlorate de narcéine.

Les sels de peroxide de fer ne bleuissent pas la narcéine, ce qui la distingue de la morphine.

La narcéine est soluble dans l'eau; elle en exige 375 parties à la température ordinaire et 230 parties à l'ébullition. La solution n'est ni acide ni alcaline. Elle se dissout encore mieux dans l'alcool; elle est insoluble dans l'éther.

Les acides étendus la dissolvent sans se neutraliser; lorsqu'on essaie d'obtenir par l'évaporation des sels cristallisés, il se dépose de la narcéine non altérée.

Narcotine.

Formule : $C_{40}\ H_{40}\ N_2\ O_{12}$.

Synonyme : sel de Desrosne.

Elle fut obtenue, pour la première fois, par Desrosne en 1803; Sertuerner la prit longtemps pour un sel basique de morphine, jusqu'à ce qu'enfin Robiquet en enseignât les caractères particuliers. Elle se rencontre dans l'opium et dans le suc laiteux de plusieurs papavéracées.

La meilleure manière de préparer la narcotine consiste à faire bouillir avec de l'acide acétique concentré le résidu d'opium provenant de la préparation de la morphine et épuisé par l'eau, à filtrer le liquide et à précipiter par de l'ammoniaque. On purifie la narcotine précipitée en la dissolvant dans de l'alcool concentré et bouillant, auquel se trouve mélangé un peu de charbon animal; la narcotine cristallise alors par le refroidissement du liquide filtré tout bouillant. On peut aussi traiter par l'alcool l'opium épuisé par l'eau, puis éloigner l'alcool par la distillation.

Lorsqu'on traite l'opium par de l'eau acidulée, toute la narcotine se dissout avec la morphine, et le précipité occasionné par les alcalis dans l'extrait, renferme alors toute la narcotine avec de la morphine. Si on le traite par de l'acide acétique fort étendu, la morphine s'y dissout, tandis que la narcotine reste à l'état insoluble.

En traitant par de l'éther l'opium réduit en poudre fine, on peut en extraire toute la narcotine ; par l'évaporation spontanée la solution dépose alors de gros cristaux de narcotine pure.

Cet alcaloïde cristallise en prismes droits à base rhombe ou en aiguilles aplaties, incolores, transparentes, brillantes, et groupées en faisceaux ; lorsqu'on le précipite d'un sel, il se présente sous la forme d'une poudre blanche et légère. Il est sans saveur ni odeur ; il fond à 170°, en perdant 3 ou 4 pour cent de son poids, et se concrète à 130° ; refroidi lentement, il redevient cristallin, autrement il devient diaphane et gercé. Il se décompose à une température élevée comme la morphine.

La narcotine est insoluble dans l'eau froide et très peu soluble dans l'eau bouillante ; 1000 parties d'eau bouillante ne dissolvent que 2 parties de narcotine. 100 parties d'alcool de 85 centimes dissolvent à l'ébullition 5 parties de narcotine, dont 4 cristallisent par le refroidissement de la solution. L'éther bouillant en dissout 2 pour cent ; à froid, il n'en prend pas même la moitié. Les solutions sont fort amères et n'ont pas de réaction alcaline.

Elle se dissout également dans les huiles grasses et dans les huiles essentielles. Elle est insoluble dans les alcalis aqueux et dans l'eau de chaux.

Les sels de peroxide de fer ne la colorent pas en bleu. L'acide nitrique concentré ne la rougit pas ; mais elle prend une teinte rouge de sang au contact de l'acide sulfurique qui ne renferme que $\frac{1}{1000}$ d'acide nitrique. (*Voyez* l'appendice à la fin du volume.)

Les sels de narcotine s'obtiennent en saturant les acides étendus par la narcotine ; ils présentent toujours une réaction acide et sont d'une grande amertume. Lorsqu'on évapore leurs solutions les acides s'en dégagent lorsqu'ils sont faibles et volatils. L'eau ajoutée en excès aux combinaisons de la narcotine avec les

acides faibles, les décompose aussi en séparant presque toute la narcotine.

Beaucoup de sels de narcotine sont solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Hydrochlorate de narcotine. — Évaporé à consistance de sirop et conservé dans un endroit chaud, ce sel dépose à la longue des points cristallins; par une dessiccation rapide, on l'obtient à l'état d'une masse dure et diaphane. Le gaz hydrochlorique sec se combine avec la narcotine en donnant une masse saline qui, dissoute dans l'alcool absolu, peut s'obtenir à l'état cristallin. Cette combinaison donne des composés doubles avec les bichlorures d'or, de mercure et de platine.

Sulfate de narcotine. — Il se dessèche en une masse dure.

Acétate de narcotine. — On peut l'obtenir cristallisé par l'évaporation dans le vide. Suivant Wittstock, les cristaux seraient de la narcotine pure. L'acétate de potasse basique précipite la narcotine de la solution acétique et se transforme en sel neutre.

La teinture de noix de galle précipite la narcotine de ses dissolutions à l'état de flocons blancs et caillebotteux.

Cet alcaloïde ne possède pas des propriétés médicamenteuses bien tranchées. En combinaison avec l'acide acétique ou sulfurique, il tue un chien, à la dose de 2 ou de 3 grammes; dans l'huile d'olive il paraît aussi être vénéneux. (Voir à cet égard les expériences de Dieffenbach, dans *Archiv. f. Physiol. et Anatom.*, janvier 1829).

Chélidonine.

Formule : $C_{40} H_{40} N_3 O_6$ (Will).

Cet alcaloïde, déjà remarqué par Godefroy, fut examiné plus tard par Polex, Reuling, et notamment par Probst.

On dissout dans très peu d'eau, aiguisée par de l'acide sulfurique, le précipité ammoniacal obtenu dans la préparation de la chélérythrine et mise en digestion avec de l'éther; puis on y mêle deux fois son poids d'acide hydrochlorique concentré. Au bout de quelque temps il se produit un précipité cristallin et grenu qu'on lave à l'eau froide et qu'on prive d'acide en le fai-

sant digérer avec de l'ammoniaque ; on le dissout une seconde fois dans de l'acide sulfurique dilué ; on précipite par de l'acide hydrochlorique concentré, puis, après avoir mis le nouveau précipité en digestion avec de l'ammoniaque et l'avoir redissous dans l'acide sulfurique, on précipite encore une fois, et on dissout dans l'alcool ; la chélidonine cristallise ainsi sous forme de tablettes incolores. On peut également la dissoudre dans l'acide acétique ; la chélidonine s'y dépose alors, par l'évaporation, en cristaux réguliers.

Elle est incolore, sans odeur, d'une saveur amère ; sa poudre déteint fortement. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; la teinture de noix de galle et les alcalis précipitent à l'état de flocons la solution aqueuse de ses sels. Le précipité devient grenu et cristallin au bout de quelque temps.

La chélidonine fond à 130° en donnant un liquide oléagineux et sans se décomposer ; elle brunit par une forte chaleur, et brûle avec une flamme claire et fuligineuse sans laisser de résidu.

Elle renferme 4,8 pour cent = 2 atomes d'eau qui se dégagent complétement à 100°. Ses sels sont incolores, d'une réaction acide, et en grande partie solubles dans l'eau. Lorsqu'on évapore ses solutions salines renfermant des acides faibles et volatils, elles déposent de la chélidonine cristallisée et pure ; le charbon animal sépare aussi la chélidonine de la solution de ses sels.

Sulfate de chélidonine. — Il s'obtient en dissolvant la chélidonine dans de l'acide sulfurique dilué, évaporant, enlevant l'excès d'acide par de l'éther, dissolvant dans l'alcool absolu et abandonnant à l'évaporation spontanée. Il cristallise aisément. Dans l'air chaud, sa solution se dessèche en une masse gommeuse et cassante. Ce sel est inaltérable à l'air, réagit acide, se dissout très aisément dans l'eau et l'alcool, et fond entre 50 et 60°.

Phosphate de chélidonine. — Il cristallise plus aisément que le précédent, se dissout aussi avec facilité dans l'eau et l'alcool, et fond avant de se décomposer.

Nitrate de chélidonine. — En dissolvant la chélidonine dans l'acide nitrique dilué, on obtient par l'évaporation de fort beaux cristaux. L'acide concentré décompose aisément cet alcaloïde. Le nitrate de chélidonine est peu soluble dans l'eau, de sorte qu'on

peut aussi l'obtenir à l'état d'un précipité cristallin, en ajoutant de l'acide nitrique étendu à une solution de sulfate de chélidonine.

Hydrochlorate de chélidonine. — On l'obtient en dissolvant la chélidonine dans fort peu d'eau chargée d'acide hydrochlorique, évaporant à siccité, lavant avec de l'éther, dissolvant dans l'eau bouillante et évaporant; il se sépare alors des croûtes cristallines. Il réagit acide comme les autres sels de chélidonine; sa saveur est fort amère. Il se dissout dans 325 parties d'eau de 18°. Il forme avec le bichlorure de platine un sel double analogue au chloroplatinate d'ammoniaque, qui peut se laver sans s'altérer, et que l'on peut même faire bouillir avec de l'acide nitrique étendu.

Acétate de chélidonine. — On peut se le procurer en précipitant le sulfate de chélidonine par de l'acétate de baryte. Il se dessèche à l'air en une masse gommeuse, qui n'est complétement soluble dans l'eau qu'autant qu'on y ajoute de l'acide acétique. Il ne présente aucune action toxique.

Chélérythrine.

Synonyme : *Pyrrhopine.*

Cet alcaloïde fut découvert simultanément par Probst et Polex dans la grande chélidoine (*Chelidonum majus*); le premier l'a soumis à un examen plus attentif.

Il se trouve surtout en abondance dans les racines et dans les graines non mûres de la chélidoine et dans la racine de *Glaucium luteum.*

On traite avec de l'eau, aiguisée par de l'acide sulfurique, les racines en question, fraîches ou desséchées, ou bien aussi le résidu obtenu après les avoir traitées par du carbonate de soude pour en extraire l'acide chélidonique; on précipite l'extrait par de l'ammoniaque, et après avoir lavé et exprimé le précipité, on le dissout encore humide dans de l'alcool aiguisé par de l'acide sulfurique; on éloigne ensuite l'alcool par la distillation, on précipite par de l'ammoniaque la solution aqueuse du résidu, puis, le précipité ayant été lavé, on le dessèche rapidement à une température modérée, et on l'épuise avec de l'éther après l'avoir bien pulvérisé. L'éther se charge de la chélérythrine et laisse en grande partie la chélidonine. La solution éthérée donne par l'évaporation

une masse verdâtre et visqueuse que l'on dissout dans fort peu d'acide hydrochlorique; il reste alors une matière résineuse. On évapore à siccité la solution hydrochlorique qui est d'un rouge foncé et on l'épuise avec de l'éther; celui-ci laisse l'hydrochlorate de chélérythrine. On dissout celui-ci dans fort peu d'eau froide; il reste alors un résidu d'hydrochlorate de chélidonine; on évapore la solution à siccité et on la redissout tant qu'elle donne encore de ce dernier sel. Enfin la masse est dissoute dans l'alcool absolu qui dépose, par l'évaporation spontanée, l'hydrochlorate de chélérythrine à l'état cristallin.

On peut aussi précipiter la solution aqueuse par de l'ammoniaque et dissoudre le précipité dans l'éther, qui laisse, par l'évaporation, la chélérythrine à l'état d'une masse poisseuse que la dessiccation transforme peu à peu en une masse brillante et friable.

Les alcalis précipitent la chélérythrine de ses solutions salines à l'état d'un précipité blanc grisâtre, qui, desséché à une douce température, donne une poudre friable qui excite beaucoup l'éternument. Tant que l'ammoniaque ne la précipite pas de manière que le liquide surnageant n'est pas limpide et incolore, le produit n'est pas pur.

La chélérythrine se ramollit à 65° comme une résine; l'alcool absolu la dépose à l'état de mamelons cristallins; elle est insoluble dans l'eau; sa dissolution alcoolique est jaunâtre. Lorsqu'on y verse un acide, la chélérythrine se colore d'un beau rouge orange, et donne des sels, solubles pour la plupart dans l'eau, d'une belle couleur, et, même en petite dose, d'une action narcotique et vénéneuse.

Elle ne brunit pas le curcuma.

Sulfate de chélérythrine. — On ne l'obtient que difficilement à l'état cristallisé en dissolvant la chélérythrine dans l'acide sulfurique étendu, évaporant à siccité, lavant avec de l'éther et dissolvant dans l'alcool; le sel se dépose alors par l'évaporation spontanée.

Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Il est inaltérable à l'air et fond par l'échauffement.

Phosphate de chélérythrine. — Il s'obtient plus aisément cristallisé que le précédent.

Hydrochlorate de chélérythrine. — On le prépare comme le sulfate; il est peu soluble dans l'acide libre, et en est précipité en partie. Il ne réagit point acide.

Acétate de chélérythrine. — Il peut être évaporé à siccité sans perdre son acide et en conservant sa solubilité dans l'eau.

Chélidonate de chélérythrine. — Il est également soluble dans l'eau et l'alcool.

La teinture de noix de galle précipite les solutions aqueuses des sels de chélérythrine; l'alcool dissout le précipité. (PROBST.)

Glaucine.

Elle a été découverte par PROBST, dans le *Glaucium luteum*. Elle se rencontre dans les parties herbacées de la première année; la racine n'en a point donné.

On exprime le suc de la plante, après l'avoir dépouillé des fleurs et de la racine, en le pilant avec un peu d'acide acétique, on chauffe le suc pour en séparer la chlorophylle, et l'on précipite le liquide par l'ammoniaque; le précipité ayant été dissous dans l'acide sulfurique concentré, on y ajoute un volume égal d'alcool, et après avoir sursaturé par de l'ammoniaque, on sépare le nouveau précipité; le liquide filtré ayant été saturé par de l'acide sulfurique, on en éloigne l'alcool par la distillation, on sature le résidu par du sulfate de soude et l'on précipite par de l'ammoniaque. 50 livres d'herbe fraîche n'ont donné que 4 $^1/_2$ scrupules de ce précipité, qui est résineux et se laisse tirer en fils soyeux qui deviennent bientôt cassants. On l'épuise par de l'éther; celui-ci laisse en s'évaporant une masse blanche et poisseuse qui devient friable par le refroidissement. Dissoute dans l'eau, elle dépose, en s'évaporant, la glaucine sous la forme de paillettes nacrées.

On obtient une plus grande quantité de glaucine, en précipitant par du nitrate de plomb le suc clarifié, enlevant l'oxide de plomb par l'hydrogène sulfuré, et précipitant du liquide neutre la glaucine au moyen d'une décoction d'écorce de chêne; le précipité est mélangé avec de l'hydrate de chaux, puis traité par

de l'alcool ; on précipite la chaux de la solution avec de l'acide carbonique, on chasse l'alcool par l'évaporation, et on lave le résidu avec un peu d'eau, qui laisse de la glaucine presque blanche ; celle-ci étant dissoute dans l'eau bouillante, se dépose par l'évaporation spontanée à l'état cristallisé.

Précipitée de ses solutions salines par les alcalis, la glaucine forme un précipité caillebotteux, qui s'agglomère peu à peu comme une résine.

La glaucine fond comme de l'huile au dessous du point d'ébullition de l'eau ; sa saveur est amère et âcre. Elle se dissout dans l'eau chaude ; de même les alcalis caustiques la dissolvent. Elle bleuit le tournesol rouge. La lumière solaire la rend rougeâtre.

Avec les acides, elle forme des sels neutres, blancs, d'une saveur âcre, et qui sont précipités par la teinture de noix de galle.

Le charbon animal leur enlève la glaucine, mais l'alcool ne l'extrait que difficilement du mélange.

Hydrochlorate de glaucine.—On l'obtient en dissolvant la glaucine dans de l'acide hydrochlorique étendu. La solution concentrée se prend en une bouillie composée de fines aiguilles ; on les exprime pour en séparer l'eau-mère ; lorsque la glaucine qu'elles renferment n'est pas bien pure, elles ont une teinture rouge bleuâtre. Le contact prolongé de la lumière les colore aussi ; on peut les purifier par des cristallisations dans l'alcool. L'hydrochlorate de glaucine est insoluble dans l'éther.

Sulfate de glaucine. — Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique fort étendu à de la glaucine, il se produit une solution d'un rouge sale, qui dépose du sulfate par l'évaporation spontanée. On lave le sel avec de l'éther, on cherche à séparer la matière colorante par de l'alcool, puis on dissout le sel lui-même dans ce liquide ; il s'y dépose en cristaux par l'évaporation spontanée. Il est fort soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Lorsqu'on chauffe la glaucine avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que cet acide commence à fumer, le mélange prend une belle couleur violet d'indigo ; l'échauffement étant assez prolongé, toute la glaucine est transformée sans dégagement d'acide sulfureux. Le liquide conserve sa teinte en vase clos ; l'eau le rend d'un

rouge cerise, l'ammoniaque y occasionne un précipité bleu d'indigo, soluble dans l'alcool avec une couleur bleue et dans les acides avec une couleur rouge. Les alcalis précipitent en bleu la solution dans les acides.

L'acide hydrochlorique concentré se comporte à chaud d'une manière semblable, seulement l'action est moins énergique; l'acide nitrique concentré décompose rapidement la glaucine. L'acide phosphorique se combine mieux avec elle sans qu'il y ait décomposition, et donne une combinaison cristallisable.

Glaucopicrine.

Découverte par Probst dans la racine de *Glaucium luteum*. On neutralise par de l'acide acétique les extraits acétiques de la racine précipités par de l'ammoniaque, et on les précipite par une décoction d'écorce de chêne. Le nouveau précipité ayant été séparé, on le lave, et après l'avoir mélangé avec de l'hydrate de chaux et de l'alcool, on le chauffe doucement, on filtre et l'on éloigne la chaux du liquide au moyen d'un courant d'acide carbonique. Puis l'alcool à son tour est éloigné par la distillation, le résidu est desséché au bain-marie et épuisé par de l'éther; il reste alors de la glaucopicrine pure, que l'on obtient à l'état de feuillets blancs et transparents en la dissolvant dans l'eau bouillante. L'éther la dissout mal et la dépose en cristaux grenus. L'alcool la dissout aisément; elle est plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide.

Le charbon animal enlève la glaucopicrine à ses solutions salines et aqueuses. Sa saveur est amère; elle neutralise complétement les acides et donne avec eux des sels blancs d'une saveur fort amère et nauséabonde.

Hydrochlorate de glaucopicrine. — Il s'obtient en dissolvant l'alcaloïde dans l'acide hydrochlorique, évaporant et épuisant par de l'éther qui laisse une substance brune ainsi que la combinaison en question. On dissout celle-ci dans l'eau qui la dépose par l'évaporation spontanée, sous forme de tables à base rhombe ou de prismes groupés en aigrettes, transparents, inaltérables à l'air et d'un éclat vitreux.

Le sulfate et le phosphate s'obtiennent en dissolvant la glauco-

picrine dans les acides fort étendus jusqu'à saturation. Par l'évaporation spontanée, la solution fournit des cristaux.

Chauffée avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que le liquide commence à fumer, la glaucopicrine se transforme en une masse visqueuse semblable au caoutchouc et d'un vert foncé, sans qu'il se dégage d'acide sulfureux. Elle subit la même décomposition lorsqu'on la chauffe au bain-marie avec un excès d'acide sulfurique, seulement l'effet est alors moins prompt.

ALCALOÏDES RENFERMÉS DANS LES SOLANÉES, LES STRYCHÉES ET D'AUTRES FAMILLES VÉGÉTALES.

Hyoscyamine.

Elle a été obtenue par GEIGER et par HESSE. Elle se rencontre dans la jusquiame *(Hyoscyamus niger)* et dans d'autres variétés d'hyoscyamus. On n'en connaît ni l'équivalent ni la composition.

Les semences écrasées sont traitées à chaud par de l'alcool aiguisé avec 1/50 d'acide sulfurique, puis exprimées et jetées sur un filtre. On ajoute au liquide filtré un excès de chaux caustique et pulvérisée, en agitant constamment, de manière qu'il prenne une réaction sensible. Après avoir filtré de nouveau, on sature le liquide par un léger excès d'acide sulfurique et l'on enlève l'alcool jusqu'au quart en chauffant modérément. Le résidu ayant été mélangé avec de l'eau, on l'évapore à une douce chaleur jusqu'à expulsion complète de l'alcool; ensuite on sature avec précaution par une solution concentrée de carbonate de potasse, et l'on filtre dès que le liquide se trouble. Le liquide filtré est mélangé avec un grand excès de carbonate de potasse et traité à plusieurs reprises par de l'éther; on décante la dissolution éthérée, on en chasse l'éther par la distillation, et l'on reprend le résidu par de l'eau tant qu'il se trouble; on continue l'opération en filtrant, traitant le liquide filtré par deux fois son volume d'un mélange d'alcool et d'éther, et agitant avec du charbon animal jusqu'à décoloration; puis, après avoir filtré de nouveau, on évapore le liquide alcoolique à une douce chaleur, et enfin on dessèche le résidu dans le vide jusqu'à ce qu'il ne

perde plus de poids. On peut aussi le traiter par de l'acide sulfurique étendu, ajouter de l'alcool, agiter avec du charbon animal, filtrer, décomposer par du carbonate de potasse, extraire l'hyoscyamine par de l'éther et procéder comme précédemment.

L'hyoscyamine s'obtient aussi en décomposant un de ses sels par un alcali minéral; on peut la purifier par la distillation, mais alors on en perd beaucoup. La préparation se fait dans ce cas comme celle de la conine.

On l'extrait des parties herbacées de la jusquiame en fleurs, en exprimant le suc de la plante fraîche, faisant bouillir et filtrant; on ajoute de la chaux au liquide filtré, et après avoir filtré une seconde fois, on mélange avec du carbonate de soude ou de potasse, et l'on termine l'opération comme nous venons de le dire. Souvent on n'obtient que très peu de produit.

L'hyoscyamine se trouve dans la jusquiame en combinaison avec un acide; mais comme elle se décompose aisément à chaud par l'action des alcalis, on ne peut pas, pour l'extraire, faire usage du procédé dont on se sert dans la préparation de la nicotine ou de la conine.

L'hyoscyamine cristallise en aiguilles groupées en étoiles et douées d'un éclat soyeux; souvent on l'obtient sous la forme d'une masse incolore, visqueuse et gluante. Entièrement sèche, elle est sans odeur; mais à l'état humide et surtout si elle est impure, elle a une odeur désagréable et étourdissante qui rappelle celle du tabac. Elle agit comme poison narcotique, même en petite dose, comme la narcotine; toutefois elle ne détermine la mort pas aussi promptement que la conine, et les convulsions tétaniques des victimes sont moins fortes.

Frottée dans l'œil, même en quantité fort minime, elle dilate la pupille d'une manière persistante, propriété que ne possède pas la nicotine; les chats qu'on soumet à ce genre d'expériences présentent des symptômes tout particuliers; ils mettent les mâchoires en mouvement, se couvrent d'écume et renversent la tête convulsivement.

A l'état anhydre, l'hyoscyamine n'a pas de réaction alcaline; mêlée à l'eau, elle présente au contraire une réaction alcaline très persistante. Elle ne se volatilise pas à la température ordinaire et

n'éprouve aucune altération à l'air. Elle fond aisément à une douce chaleur, coule comme de l'huile et se volatilise par une chaleur forte ; toutefois elle se décompose dans ce cas en grande partie, en se charbonnant et en répandant des vapeurs ammoniacales. Elle se volatilise aussi en partie avec les vapeurs de l'eau bouillante, et communique au liquide distillé toutes les propriétés des poisons narcotiques.

Elle brûle avec une flamme fuligineuse. Les alcalis minéraux la décomposent à chaud, en la transformant en une résine brune qui ne paraît plus avoir de propriétés toxiques.

L'hyoscyamine est assez soluble dans l'eau. L'iode occasionne dans la solution un précipité abondant couleur de kermès ; la teinture de noix de galle y occasionne un précipité blanc ; la solution d'or y détermine également la formation de flocons blanchâtres ; la solution de platine ne la précipite pas.

L'acide nitrique concentré dissout l'hyoscyamine sans se colorer ; l'acide sulfurique concentré la brunit.

L'hyoscyamine se dissout aussi fort bien dans l'alcool et dans l'éther.

Elle neutralise complétement les acides, et sa capacité de saturation est même assez grande. Les *sels d'hyoscyamine* s'obtiennent directement avec des acides étendus ; ils cristallisent en grande partie et ne s'altèrent point à l'air ; ils sont sans odeur, possèdent une saveur nauséabonde et âcre, et sont fort vénéneux.

Daturine.

Elle a été obtenue par Geiger et Hesse, et se rencontre dans les graines du *Datura Stramonium*, et probablement encore dans d'autres espèces de datura.

On la prépare par le même procédé que l'hyoscyamine, à l'aide des graines de datura ; cependant comme elle est peu soluble dans l'eau et qu'elle a plus de tendance que l'hyoscyamine à se solidifier, on peut la séparer plus aisément à l'aide des alcalis de ses solutions dans les acides faibles.

Sa composition ni son équivalent ne sont connus.

Elle cristallise de sa solution dans l'alcool aqueux en beaux

prismes incolores, fort brillants et réunis en aigrettes. Lorsqu'on la précipite de ses solutions acides, elle se dépose à l'état de flocons blancs qui finissent par s'agglomérer. Elle est sans odeur à l'état pur ; sa saveur est d'abord un peu amère ; puis fort âcre comme celle du tabac.

Elle est d'une action fort vénéneuse comme l'hyoscyamine ; 1/8 de grain suffit pour tuer un moineau dans l'espace de trois heures.

A la température ordinaire elle ne s'altère pas à l'air ; en solution aqueuse elle a une réaction fort alcaline. Elle entre en fusion à la température de l'eau bouillante, et se volatilise presque complétement à une température plus élevée. Les alcalis aqueux la décomposent à chaud.

Elle est peu soluble dans l'eau ; elle en exige, pour se dissoudre, 280 parties à la température ordinaire et 72 à l'ébullition ; la solution dans l'eau bouillante se trouble par le refroidissement en déposant la daturine à l'état d'une masse onctueuse qui ne cristallise que quelque temps après.

La teinture d'iode, celle de noix de galle, les solutions d'or et de platine se comportent avec la daturine comme avec l'hyoscyamine.

Elle est fort soluble dans l'alcool ; l'eau ajoutée à la solution dépose la daturine à l'état cristallisé. L'éther la dissout également fort bien.

Les *sels de daturine* s'obtiennent directement avec la daturine et les acides dilués. Ils cristallisent aisément ; le sulfate s'obtient sous la forme de prismes nacrés et groupés par aigrettes. Ils sont amers, âcres, vénéneux, fort solubles dans l'eau et l'alcool.

Stramonine.— C'est un autre principe rencontré dans le *Datura Stramonium* par H. TROMMSDORFF. Il l'obtint avec l'huile claire qui se sépare lorsqu'on prive d'alcool l'extrait alcoolique, traité par la chaux, filtré et repris par un acide. La stramonine se dépose à l'état de cristaux aciculaires, qu'il purifia par l'éther bouillant. Elle est blanche, sans odeur ni saveur, fond à 150°, brûle avec une flamme très fuligineuse, et se sublime sans résidu par une chaleur ménagée. L'eau ne la dissout pas, l'alcool la dissout peu, dans l'éther au contraire elle est fort soluble. Les solutions

n'ont pas de réaction alcaline. L'iode ni le soufre n'y agissent à chaud; l'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur rouge de sang; l'acide hydrochlorique bouillant la décompose; l'acide nitrique moyennement étendu ne la décompose pas même par l'ébullition, la potasse n'y agit pas non plus. Les chlorures d'or, de platine, de mercure et l'acétate de plomb ne la précipitent pas.

Atropine.

Formule ; C_{34} H_{46} N_2 O_6 (J.-L.).

Elle a été préparée dans ces derniers temps par MEIN, GEIGER et HESSE. Elle se rencontre dans toutes les parties de la belladone (*Atropa Belladonna*) et probablement encore dans d'autres espèces d'atropa.

On épuise par de l'alcool de 90 centièmes les racines de belladone desséchées et réduites en poudre; on abandonne l'extrait pendant 24 heures avec 1/24 environ de chaux caustique, en agitant de temps à autre, et après avoir filtré le mélange on sature par un léger excès d'acide sulfurique; puis l'alcool ayant été chassé à une douce chaleur, on ajoute goutte à goutte une solution concentrée de carbonate de potasse, et l'on filtre lorsque le liquide se trouble. L atropine cristallise dans le liquide quelques heures après. On la purifie par des cristallisations dans l'alcool.

Les feuilles de belladone sont soumises au même traitement; on les épuise par l'eau, et on réduit l'extrait à consistance d'extrait en l'évaporant bien doucement. Cet extrait est traité comme nous venons de le dire pour les racines.

Comme l'atropine est fort altérable, il faut éviter, dans cette préparation, de chauffer trop vivement, et l'on fait bien de terminer promptement les opérations, car sans cela on perd beaucoup d'atropine.

Cet alcaloïde cristallise de sa solution aqueuse ou alcoolique en aiguilles blanches, transparentes, soyeuses et réunies en aigrettes, qui ressemblent souvent au sulfate de quinine. Il forme souvent par l'évaporation lente de sa solution alcoolique une masse incolore, ayant l'aspect du verre.

Il est plus pesant que l'eau, inaltérable à l'air, sans odeur à l'état pur, d'une saveur extrêmement amère, nauséabonde et quel-

que peu métallique. Son action sur l'économie est fort énergique; il détermine une constriction dans le palais, une sensation de sécheresse dans la bouche, des vertiges, des maux de tête, toutefois il tue moins promptement que la conine; comme l'hyoscyamine, il dilate la pupille d'une manière persistante, et même un millième de grain suffit pour produire cet effet.

L'atropine est fort alcaline, fond à la chaleur de l'eau bouillante, et se volatilise à une température peu élevée en se décomposant en partie. Les alcalis minéraux la décomposent aisément à chaud, l'eau elle-même l'altère un peu.

L'acide nitrique concentrée la dissout avec une couleur jaune paille, le mélange devient d'abord orangé par l'ébullition, puis se décolore en dégageant quelques vapeurs rouges. Le chlore n'y agit pas non plus d'une manière énergique; il se produit en liquide jaunâtre, composé en grande partie d'hydrochlorate d'atropine.

L'acide sulfurique concentré dissout l'atropine à froid sans se colorer; par l'échauffement le ménage noircit en dégageant du gaz sulfureux.

L'atropine se dissout fort peu dans l'eau. L'alcool au contraire la dissout aisément, l'éther en dissout moins. Ces solutions évaporées doucement à l'air acquièrent une odeur nauséabonde par suite d'une altération partielle de l'atropine.

La teinture d'iode produit à froid une coloration brune dans la solution de l'atropine; la teinture de noix de galle la précipite abondamment; la solution de platine ne la précipite pas.

Les *sels d'atropine* sont pour la plupart cristallisables et s'obtiennent directement; ils sont amers, âcres et vénéneux; à l'état pur, ils n'ont pas d'odeur. Ils sont inaltérables à l'air, solubles dans l'alcool et l'eau, insolubles dans l'éther pur; ils se colorent déjà à la température de l'eau bouillante en donnant des sels ammoniacaux.

Nitrate d'atropine. — Il se dessèche à une douce chaleur en une masse compacte et incolore, sans indice de cristallisation, et tombe en déliquescence à l'air humide.

Hydrochlorate d'atropine. — Il cristallise en aigrettes groupées par faisceaux, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et l'alcool.

Sulfate d'atropine. — Il cristallise aisément en aiguilles déliées, incolores, nacrées et réunies en étoiles ou en aigrettes; il est inaltérable et fort soluble.

Tartrate d'atropine. — Il se dessèche par la chaleur en une masse incolore et transparente que le contact de l'air rend humide et visqueuse.

Acétate d'atropine. — On l'obtient sous forme de prismes nacrés, groupés en étoiles; il est inaltérable et fort soluble; lorsqu'on le dissout à plusieurs reprises, il finit par perdre un peu d'acide acétique.

Solanine.

Formule : $C_{84}\ H_{136}\ N_2\ O_{28}$ (BLANCHET).

DESFOSSES découvrit cet alcaloïde en 1821; OTTO et HENRY le préparèrent dans ces derniers temps à l'état de pureté. Il se rencontre dans le *Solanum nigrum*, dans la pomme de terre (*S. tuberosum*), (suivant OTTO, particulièrement dans les germes des tubercules âgés que l'on conserve dans les caves), dans la douce-amère (*S. dulcamara*), dans le *S. verbascifolium* et probablement encore dans d'autres solanées.

Le procédé d'extraction de REULING consiste à épuiser par de l'acide sulfurique les germes des pommes de terre lorsqu'ils n'ont pas plus de quatre pouces de long, à porter le liquide à l'ébullition et à y ajouter de l'ammoniaque; après avoir lavé le précipité avec de l'ammoniaque, on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Il arrive quelquefois que dans cette opération l'alcool donne une gelée qui prend, par la dessication, l'aspect de la corne; cela provient de la présence d'un corps étranger qui n'a point encore été examiné et que l'on peut enlever avec de l'ammoniaque ou avec une lessive de potasse.

OTTO traite par de l'acétate de plomb l'extrait des germes blancs dans l'eau chargée d'acide sulfurique, filtre le mélange, ajoute au liquide un excès de lait de chaux, lave le précipité, l'épuise par de l'alcool de 80 centièmes, évapore et purifie la solanine par de nouvelles cristallisations.

Les fruits, les feuilles et les tiges d'autres solanées fournissent la solanine par des procédés semblables.

Une solution saturée, alcoolique et bouillante dépose la solanine à l'état d'une poudre blanche et nacrée, composée de petits prismes quadrangulaires et aplatis. Elle est altérable à l'air, sans odeur, et possède une saveur nauséabonde un peu amère et d'une acreté persistante, rappelant un peu celle des pommes de terre crues.

Son action sur l'économie animale est comme celle de tous les poisons narcotiques; elle paralyse les extrémités postérieures, toutefois elle ne dilate pas la pupille.

Elle possède une réaction légèrement alcaline et ne fond pas sans se décomposer. Elle est fort peu soluble dans l'eau; la solution n'est point troublée par la noix de galle. Son affinité pour les acides est assez faible.

Les *sels de solanine* refusent en grande partie de cristalliser. Suivant OTTO, le sulfate s'effleurit sous forme de choux-fleurs par l'évaporation spontanée de sa solution; suivant PAYEN et CHEVALLIER, il s'obtient même en croûtes cristallisées. Ils sont inodores, d'une amertume désagréable, d'une acreté persistante, et vénéneux. Ils sont fort solubles dans l'eau et l'alcool. Leurs solutions aqueuses sont précipitées par la teinture de noix de galle ils donnent avec le bichlorure de platine un précipité jaune.

Ces sels n'ont pas encore été bien étudiés.

Il est fort possible que la solanine de la pomme de terre et celle de la douce-amère ne soient pas un seul et même corps.

Vératrine.

Formule : C_{34} H_{43} N_2 O_6 (COUERBE).

MEISSNER découvrit cet alcaloïde en 1818; PELLETIER et CAVENTOU l'obtinrent en 1819. Il se rencontre dans la graine de cévadille (*Veratrum officinale Schlecht*) et dans les autres espèces de veratrum.

Pour préparer cet alcaloïde, d'après le procédé de HENRY, on épuise par de l'alcool de 0,865, aiguisé par un peu d'acide sulfurique, les graines de cévadille mondées de leurs enveloppes et réduites en poudre; on traite l'extrait par un excès de chaux caustique, et après avoir filtré le mélange, on chasse l'alcool par l'évaporation. Le résidu est traité d'abord par l'eau, puis par

très peu d'acide sulfurique dilué ; on précipite ensuite la solution par un excès d'ammoniaque. Il se dépose ainsi une poudre blanche que l'on purifie en la dissolvant dans l'éther.

MERCK emploie de l'eau bouillante et chargée d'acide hydrochlorique pour l'extraction de la cévadille ; il évapore l'extrait à consistance de sirop, ajoute de l'acide hydrochlorique, tant qu'il se forme un précipité, filtre, décompose le liquide par un excès de chaux caustique, traite le précipité à chaud par de l'alcool, évapore l'extrait, dissout le résidu dans de l'acide acétique étendu, précipite par de l'ammoniaque, et purifie le précipité au moyen de l'éther.

10 livres de cévadille donnent environ 3 ou 4 drachmes de vératrine.

La vératrine se présente à l'état d'une poudre blanche ou blanc-verdâtre, soyeuse, cristallisée au microsope, et qui, dissoute dans l'éther et évaporée sur l'eau, se prend en lamelles transparentes *. Elle est sans odeur ; une petite quantité de vératrine en poudre introduite dans le nez détermine de violents éternuments accompagnés de maux de tête et d'un malaise général. Elle est fort âcre et vénéneuse ; prise intérieurement elle provoque des vomissements et des purgations ; 1/16 de grain tue un petit chat dans l'espace de 10 minutes.

Elle fond aisément par la chaleur. L'acide nitrique concentré prend par elle une teinte d'abord écarlate, puis jaune. L'acide sulfurique concentré, mis en contact avec la vératrine, se colore en jaune, puis en rouge de sang et devient enfin violet.

Elle est insoluble dans l'eau et dans les liqueurs alcalines ; elle est fort soluble dans l'alcool et se dissout difficilement dans l'éther.

* Une solution alcoolique de vératrine donna à M. MERCK, par l'évaporation spontanée, des prismes à base rhombe de plusieurs lignes de long. L'échantillon qu'il m'en a adressé était incolore, transparent, d'un éclat vitreux, insoluble dans l'eau bouillante, fort soluble dans l'alcool, et d'une réaction alcaline ; il devenait opaque par l'échauffement et se fondait en un liquide oléagineux. Ces mêmes cristaux se décomposaient à une température élevée sans se sublimer, et se dissolvaient dans l'acide sulfurique avec une couleur rouge de sang, ainsi que dans l'acide acétique dilué et chaud ; cette solution donnait par l'ammoniaque un précipité blanc et cristallin. La solution dans l'acide hydrochlorique étendu n'était pas troublée par le bichlorure de platine, toutefois par la concentration elle donnait un précipité jaune et cristallin.

Les solutions bleuissent le papier de tournesol rouge et colorent en vert le papier de dahlia rouge.

Suivant COUERBE, la graine de cévadille renferme deux alcaloïdes, dont l'un, la *sabadilline,* est soluble dans l'eau bouillante. Voici la méthode qu'il emploie pour séparer ces alcaloïdes. Il épuise la cévadille par de l'alcool, éloigne celui-ci par la distillation, dissout l'extrait dans l'acide sulfurique dilué, chauffe avec du charbon animal et précipite la solution par un alcali; 1 livre de graines fournit 72 grains de précipité. Celui-ci se compose de vératrine, de sabadilline qu'on peut obtenir cristallisé, et d'un autre alcali non cristallisable. La cévadille renferme en outre deux substances non alcalines. Pour préparer la vératrine à l'état de pureté, on dissout le précipité dans de l'acide sulfurique dilué et l'on y ajoute de l'acide nitrique tant qu'il se produit un précipité noir et poisseux; ce précipité n'a point été examiné. Le liquide filtré est précipité par une lessive de potasse fort étendue, puis, le précipité ayant été lavé, on le dessèche et on le dissout dans l'alcool absolu; on évapore la solution, et le résidu bouilli avec de l'eau laisse de la vératrine et une autre substance non basique à l'état insoluble, tandis que la sabadilline et l'autre alcaloïde se dissolvent dans l'eau. Au moyen de l'éther on extrait la vératrine du résidu insoluble; par l'évaporation de la solution, la vératrine reste à l'état d'une masse incolore, résineuse, cassante, fusible à 115° et non cristalline, qui partage du reste toutes les propriétés du produit obtenu par les autres méthodes.

Les *sels de vératrine* ont une légère saveur styptique et sont neutres.

L'hydrochlorate cristallise en aiguilles raccourcies fort solubles dans l'eau et l'alcool; il renferme, pour 1 équivalent d'acide hydrochlorique, 3418,554 de vératrine. (COUERBE). Le *sulfate* s'obtient en dissolvant la vératrine à chaud dans de l'acide sulfurique étendu; il se prend, par l'évaporation lente, en aiguilles quadrilatères, contenant 2 atomes d'eau de cristallisation qui se dégagent par la fusion. 100 parties de vératrine s'y trouvent combinées avec 14,66 acide sulfurique. (COUERBE.)

Sabadilline de COUERBE. Ce chimiste la prépare, comme nous

l'avons déjà dit, en faisant bouillir avec de l'eau la vératrine impure précipitée par un alcali ; la sabadilline se dissout alors. Par le refroidissement, elle cristallise presque complétement sous forme de prismes hexagones, rougeâtres et groupés en étoiles. A l'état pur, elle est incolore et d'une saveur fort âcre. Elle fond à 200° en une masse résinoïde, en perdant 9,53 0/0 d'eau; une température élevée la décompose. Elle est soluble dans l'eau bouillante et ne s'y dissout que fort peu à froid. L'éther ne la dissout point. Elle possède une réaction fort alcaline et forme avec les acides des sels en grande partie cristallisables. Les acides concentrés la décomposent.

100 parties de sabadilline saturent 19 parties d'acide sulfurique.

L'analyse du sulfate donna pour la sabadilline le poids atomique 2637,68.

Si l'on évapore le liquide d'où les cristaux de sabadilline se sont déposés, il s'en sépare des gouttes oléagineuses qui se prennent en une masse cassante, brun rougeâtre et résinoïde. COUERBE l'a d'abord appelée *résinigomme*, puis *monohydrate* de *sabadilline*. Elle est soluble dans l'eau, présente une réaction alcaline, donne avec les acides des sels non cristallisables, dont on peut la séparer au moyen d'un alcali minéral. Elle est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. COUERBE indique pour ce corps la formule $C_{20}\ H_{28}\ N_2\ O_6$, d'après laquelle il ne se distinguerait de la sabadilline fondue que par 1 atome d'eau, que l'on n'en peut toutefois pas éloigner par la fusion.

Les combinaisons de cette substance sont entièrement distinctes de celles des deux autres alcaloïdes.

La substance brune, dure, insoluble dans l'éther et résineuse qui reste dans la purification de la vératrine, se dissout dans l'alcool et dans les acides sans les neutraliser. Une analyse a donné pour elle la composition $C_{14}\ H_{10}\ N\ O_3$.

Suivant E. SIMON, la sabadilline de COUERBE n'est autre chose qu'une combinaison double de résinate de soude et de résinate de vératrine; en la dissolvant dans l'acide sulfurique étendu, on peut, dit-il, par l'ammoniaque en précipiter de la vératrine pure.

Colchicine.

Cet alcaloïde, confondu d'abord par PELLETIER et CAVENTOU avec la vératrine, fut signalé plus tard par GEIGER et HESSE comme un principe particulier. Il se rencontre dans toutes les parties de la colchique d'automne (*Colchicum autumnale*) et probablement aussi dans les autres espèces de colchicum.

On n'en connaît ni la composition ni le poids atomique.

Voici comment on l'extrait : On épuise à chaud la poudre de graines de colchique avec de l'alcool aiguisé par de l'acide sulfurique, on ajoute de la chaux à l'extrait, on sature le liquide filtré par de l'acide sulfurique et l'on chasse l'alcool par la distillation. Le liquide aqueux et concentré ayant été décomposé par un excès de carbonate de potasse, on dessèche le précipité, et, après l'avoir dissout dans l'alcool absolu, on décolore par du charbon animal, et l'on évapore le liquide filtré à l'aide d'une douce chaleur. L'alcali est purifié par de nouvelles cristallisations.

Les fleurs et les racines récoltées au mois de juillet, fournissent pareillement de la colchicine.

Cet alcaloïde cristallise de sa solution dans l'alcool aqueux en prismes ou en aiguilles incolores; il est amer, vénéneux, et détermine même en petite dose des vomissements et des purgations; 1/16 de grain suffit pour tuer un chat dans l'espace de douze heures.

La colchicine est légèrement alcaline, inaltérable à l'air et fusible à une douce chaleur.

L'acide nitrique concentré la colore en bleu ou en violet foncé; cette teinte passe peu à peu au vert d'olive et au jaune; l'acide sulfurique la colore en brun jaunâtre, et non pas en violet, ce qui la distingue de la vératrine.

L'eau la dissout assez bien; la teinture d'iode, la solution de platine et l'infusion de noix de galle la précipitent. Elle se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther.

La colchicine neutralise complétement les acides, et présente même une capacité de saturation assez forte, bien qu'elle n'ait qu'une faible réaction sur les papiers.

Les *sels de colchicine* cristallisent en grande partie; ils sont inal-

térables à l'air, fort amers et âcres. Ils se dissolvent aisément dans l'eau et dans l'alcool; leur solution aqueuse se comporte avec les réactifs comme la solution de la colchicine. Les alcalis minéraux en précipitent la colchicine; toutefois lorsqu'ils sont fort étendus, ils ne produisent aucun effet sur eux.

Aconitine.

Elle fut découverte dans ces derniers temps par Hesse, et se trouve dans l'*Aconitum Napellus* et probablement dans tous les aconits âcres.

On l'obtient par le même procédé que les alcaloïdes dont on vient de parler, au moyen du suc des feuilles fraîches ou de l'extrait alcoolique des feuilles desséchées.

Elle cristallise d'une solution dans l'alcool aqueux en grains blancs; souvent aussi elle reste à l'état d'une masse compacte, transparente et vitreuse. Elle est sans odeur, mais elle possède une amertume et une âcreté persistantes.

Elle est excessivement vénéneuse; 1/50 de grain suffit pour tuer un moineau dans l'espace de quelques minutes, et 1/10 le tue instantanément; l'oiseau meurt dans des convulsions tétaniques. Elle dilate aussi la pupille.

Elle est peu soluble dans l'eau froide, inaltérable à l'air, très fusible et non volatile. Sa réaction alcaline est très prononcée.

L'acide nitrique fumant la dissout sans coloration; l'acide sulfurique concentré la colore d'abord en jaune, puis en rouge violacé.

Elle exige 50 parties d'eau bouillante pour se dissoudre; la solution concentrée ne se trouble point par le refroidissement. La teinture d'iode donne avec elle un précipité couleur de kermès; le perchlorure d'or la trouble en déposant peu à peu des grains jaunes et cristallins; la solution de platine ne la précipite pas; l'infusion de noix de galle y occasionne d'abondants flocons blanchâtres.

Elle est fort soluble dans l'alcool, ainsi que dans l'éther.

Les *sels d'aconitine* examinés jusqu'à présent ne cristallisent pas; ils se dessèchent en une masse gommeuse, amère, âcre et fort vénéneuse. Ils sont fort solubles dans l'eau et l'alcool; les

alcalis minéraux en précipitent l'aconitine; ils se comportent comme elle avec les réactifs.

Delphine.

Découverte en 1819 par Brandes, Lassaigne et Feneulle dans les graines de staphysaigre (*Delphinium staphysagria*).

Suivant Couerbe, on peut se procurer la delphine à l'état de pureté en extrayant par de l'alcool les graines grises et brunâtres de cette plante; le staphysaigre noir n'en renferme presque pas. On chasse l'alcool par la distillation, puis, après avoir traité le résidu par de l'acide sulfurique étendu, on précipite la solution filtrée par un alcali; le précipité ayant été séché, on le dissout dans l'alcool et on le traite par du charbon animal.

Le liquide filtré donne la delphine par l'évaporation. Une livre de graines donne par ce procédé 55 à 60 grains de cet alcaloïde. On le purifie en le dissolvant dans de l'acide sulfurique étendu, auquel on ajoute goutte à goutte de l'acide nitrique qui précipite une substance brun foncé et décolore le liquide; au bout de vingt-quatre heures, on peut le décanter; on le précipite ensuite par de la potasse faible, et le précipité ayant été lavé et desséché, on le dissout dans l'alcool. Celui-ci donne par l'évaporation une substance résinoïde, jaunâtre et fort alcaline qu'on lave avec de l'eau. Ensuite on le traite par l'éther qui dissout la delphine et laisse à l'état insoluble une autre substance appelée par Couerbe *staphysain*.

La delphine ainsi préparée est légèrement jaunâtre, non cristallisable, résinoïde, presque blanche en poudre, d'une saveur brûlante et persistante; elle fond à 120° et n'est pas volatile. Le chlore ne l'attaque pas à la température ordinaire, mais à 150° il la colore en vert, puis en brun foncé, en dégageant de l'acide hydrochlorique; dans cette réaction il n'y a que la proportion de l'hydrogène qui change, les quantités relatives d'azote et de charbon restent les mêmes dans la substance. La masse brune renferme trois substances, qui toutes renferment le charbon et l'azote dans le rapport de 15 : 1.

150 parties de delphine absorbent 20 parties de gaz hydrochlorique, ce qui donne un poids atomique de 2627,8.

La delphine produit avec les acides des sels parfaitement neutres qui n'ont pas encore été examinés. Le *sulfate* et *l'acétate* se dessèchent en masses gommeuses ; le *nitrate* et *l'hydrochlorate* constituent des masses salines et déliquescentes, *l'oxalate* forme des feuillets blancs.

Le staphysain est un corps solide, non cristallisable, légèrement jaunâtre, et fusible à 200° ; il est peu soluble dans l'eau, toutefois il lui communique une saveur âcre. Il se dissout dans les acides sans les neutraliser. A chaud l'acide nitrique le résinifie ; le chlore le décompose à 150° et lui prend sa saveur âcre. Une analyse a donné pour sa composition 73, 56 carbone, 8,71 hydrogène, 5,78 azote et 11,94 oxigène, nombres qui correspondent à la formule C_{16} H_{23} NO_2. BERZÉLIUS croit que ce corps n'est que de la delphine souillée de quelques matières étrangères.

Il est possible que les autres renonculacées, à la fois âcres, vénéneuses et narcotiques, renferment un alcaloïde semblable. Dans les espèces franchement âcres, la substance active est un corps de la nature des huiles essentielles concrètes. (Voir, page 371, *Anémonine*.)

Emétine.

Cet alcaloïde fut découvert en 1817 par PELLETIER et CAVENTOU, mais ce n'est qu'en 1820 qu'on l'obtint à l'état de pureté. Il se rencontre dans plusieurs variétés d'ipécacuanha du commerce, provenant de *Callicona* ou *Cephaëlis Ipecacuanha, Psychotria emetica*, *Richardia scabra*, etc.

On l'obtient à l'état impur, c'est-à-dire en combinaison avec de l'acide et une matière colorante, en épuisant les racines par de l'eau bouillante, évaporant l'extrait à siccité, chauffant le résidu avec de l'alcool, filtrant la solution alcoolique, chassant la plus grande partie de l'alcool et évaporant de nouveau à siccité ; ainsi préparée, c'est une masse diaphane, d'une cassure vitreuse et conchoïde, déliquescente, inodore, fort amère, nauséabonde, fort soluble dans l'eau et l'alcool. Avec cette substance on obtient, suivant MERCK, l'émétine pure en la dissolvant dans 4 parties d'eau aiguisée par un peu d'acide hydrochlorique, et décompo-

sant cette solution par du sublimé corrosif tant qu'il se forme un précipité. Celui-ci est bien lavé avec de l'eau froide, dissous dans l'alcool, précipité de nouveau par du sulfure de barium, et jeté sur un filtre ; on sépare la baryte par de l'acide sulfurique, puis on ajoute beaucoup d'eau au liquide, et l'on chauffe de manière à chasser tout l'alcool ; ensuite on précipite l'émétine par de l'ammoniaque caustique, et on la lave convenablement avec de l'eau froide.

Ainsi obtenue, l'émétine constitue une poudre blanche, inaltérable à l'air, inodore et presque insipide. Sa réaction alcaline est très prononcée ; à froid elle est peu soluble dans l'eau, elle s'y dissout mieux à chaud ; l'alcool la dissout aisément ; l'éther, les huiles essentielles et les alcalis caustiques ne la dissolvent presque pas ; elle fond déjà au dessous de 50°.

L'acide nitrique concentré la décompose d'abord en une matière jaune, résinoïde et amère, qui se transforme peu à peu en acide oxalique.

L'émétine neutralise les acides et donne avec eux des sels en grande partie non cristallisables ; les sels acides seuls s'obtiennent quelquefois cristallisés. Ils sont pour la plupart fort solubles dans l'eau, d'une saveur âcre et amère. Le perchlorure d'or, le perchlorure de platine et l'iodure de potassium les précipitent en brun, le sublimé corrosif en flocons blancs. L'infusion de noix de galle, donne avec eux un composé grisâtre et insoluble, ce qui permet d'employer ce réactif comme antidote dans les cas d'empoisonnement par l'émétine. $^1/_{16}$ de grain d'émétine agit comme vomitif ; à la dose de 2 ou de 4 grains, elle est vénéneuse.

En France on emploie comme médicament, sous le nom *d'émétine colorée*, une émétine impure, déliquescente et brune, que l'on obtient en traitant la racine d'émétique par de l'alcool, évaporant à siccité, traitant le résidu par de l'eau, saturant l'acide libre par du carbonate de magnésie, et évaporant à sec le liquide filtré.

Chiococcine.—En traitant par l'eau l'extrait alcoolique du *Chiococca racemosa*, ajoutant de la potasse caustique au liquide filtré, traitant le précipité par de l'acide sulfurique, décomposant la solution sulfurique par de l'ammoniaque, épuisant le précipité par de l'alcool, et abandonnant à l'évaporation spontanée, BRANDES

obtint un résidu blanc jaunâtre, non cristallisable, résinoïde, fort soluble dans les acides, et donnant avec l'acide sulfurique une masse en partie gommeuse et en partie grenue et cristalline. Les alcalis et l'infusion de noix de galle décomposent cette combinaison; la substance qu'elle renferme se présente sous la forme d'une poudre gris-clair, inaltérable à l'air, fort amère, d'un arrière-goût mordicant, et brunissant le papier de rhubarbe humide; elle est assez soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool; les solutions sont légèrement alcalines et ont une saveur âcre et amère. D'après Von Santen, la chiococcine n'est autre chose que de l'émétine.

Violine. — D'après les observations de Boullay, le *Viola odorata* renferme un alcaloïde particulier qui se distingue de l'émétine en ce qu'il colore en vert le tournesol rouge, est plus soluble qu'elle dans l'eau et moins soluble dans l'alcool. On traite par l'éther l'extrait alcoolique de la plante, on fait bouillir le résidu avec de l'acide sulfurique étendu, on précipite la solution par de l'oxide de plomb, et, après avoir séché le précipité, on l'épuise par de l'alcool qui, en s'évaporant, laisse la violine à l'état d'une poudre jaune-clair; cette substance est fort soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et dans les huiles, âcre, fusible, non volatile, d'une réaction alcaline, et formant avec les acides des sels mal déterminés. La solution sulfurique est précipitée par l'acide gallique. La violine agit comme vomitif.

Strychnine.

Formule : $C_{44}\,H_{46}\,N_4\,O_8$ *.

Cet alcaloïde fut découvert en 1818 par Pelletier et Caventou. Il se rencontre dans la fève de Saint-Ignace (de *Strychnos Ignatia* ou *S. amara*); dans la noix vomique (de *Strychnos nux vomica*), dans le bois de couleuvre (*S. colubrina*), dans l'upas tieuté (*S. tieute*), etc.

Le meilleur procédé pour obtenir la strychnine consiste,

* Suivant mes analyses, la strychnine est composée de $C_{44}\,H_{48}\,N_4\,O_8$. L'hydrochlorate séché à 100° renferme 2 atomes d'eau qu'il perd à 150°.

C. G.

d'après MERCK, à faire bouillir la noix vomique pour bien la ramollir, dans une chaudière fermée, pendant 24 ou 36 heures, avec de l'eau prise en quantité suffisante pour couvrir cette graine et aiguisée par 1/8 de son poids d'acide sulfurique; après l'avoir écrasée ou moulue de manière à réduire le tout en bouillie, on l'exprime et on ajoute à l'extrait un excès de chaux caustique; on décante le liquide foncé et on exprime de nouveau le précipité; l'ayant traité ensuite par une quantité suffisante d'alcool de 0,85, on chasse l'alcool par la distillation et on laisse refroidir le résidu; puis on sépare le précipité qui s'est formé, on lave à froid avec de l'alcool tant que ce liquide se colore, et enfin on le fait bouillir avec du charbon animal délayé dans l'alcool. La masse étant filtrée encore bouillante dépose par le refroidissement de la strychnine pure. Les eaux-mères en donnent encore davantage lorsqu'on les évapore, qu'on les reprend par de l'acide acétique, et qu'on les précipite par de l'ammoniaque caustique après les avoir décolorées avec du charbon animal; on recueille le précipité au bout de quelques jours et on le fait bouillir avec de l'eau tant que ce liquide dépose de la brucine en se refroidissant. La partie insoluble constitue la strychnine que l'on peut obtenir cristallisée au moyen de l'alcool.

On procède de la même manière lorsqu'il s'agit d'extraire la strychnine de la fève Saint-Ignace ou de l'écorce de fausse angusture.

La strychnine est renfermée dans ces plantes en combinaison avec un acide particulier, l'*acide igasurique*.

La strychnine cristallise par l'évaporation spontanée de sa solution dans l'alcool aqueux en octaèdres parfaitement blancs, brillants et réguliers ou en petits prismes quadrilatères terminés par des pyramides aplaties et à quatre pans. Elle est inaltérable à l'air, sans odeur, fort amère, et d'un arrière-goût désagréable, quelque peu métallique.

Elle est extrêmement vénéneuse, même en petite dose.

Elle n'est point fusible, non volatile et se décompose aisément par la chaleur. Lorsqu'elle est pure, l'acide nitrique la dissout avec une couleur jaune ou jaune-verdâtre qui n'est pas altérée par la solution d'étain; mais lorsqu'elle renferme de la

40*

brucine, la solution dans l'acide nitrique est d'un beau rouge amarante.

L'acide sulfurique concentré la colore d'abord en rouge brun, puis en violet.

Elle exige pour sa solution 7000 parties d'eau froide et 2500 parties d'eau bouillante; les solutions même fort étendues sont d'une amertume très grande. Les sels d'argent les colorent, sous l'influence de la lumière, en rouge brunâtre; le perchlorure d'or les colore en bleu-clair, la solution violette de l'acide manganique leur communique une teinte verte, l'infusion de noix de galle les trouble en blanc. (DUFLOS.)

La strychnine ne se dissout pas aisément dans l'alcool, elle s'y dissout d'autant mieux que l'alcool est plus hydraté; l'alcool absolu l'attaque à peine. L'alcool de 0,870 dissout, suivant DUFLOS, 5 pour cent de strychnine, et celui de 0,934, d'après MERCK, $\frac{1}{210}$ à la température ordinaire. Elle est insoluble dans l'éther, ainsi que dans les alcalis caustiques.

Sels de strychnine. — La strychnine neutralise complétement les acides et forme avec eux des sels en majeure partie cristallisables, fort amers, extrêmement vénéneux et très solubles dans l'eau; ils peuvent s'obtenir directement; quelques uns d'entre eux se volatilisent à une douce chaleur (FERRARI). Le chlore aqueux trouble fortement les sels de strychnine; le chlorate de potasse et l'iodure de potassium y occasionnent des précipités blancs; les solutions d'or et de platine, des précipités jaunes; ils sont également précipités par la teinture de noix de galle. Les alcalis caustiques les décomposent et en précipitent la strychnine à l'état d'une poudre blanche.

Hydrochlorate de strychnine. — $S^{+}r + Cl_2\,H_2$. — Il cristallise en aiguilles réunies en mamelons et qui deviennent opaques à l'air. Il est plus soluble dans l'eau que le sulfate de strychnine. Lorsqu'on le chauffe jusqu'à décomposition de l'alcaloïde, il dégage de l'acide hydrochlorique.

Un courant de chlore étant dirigé dans une eau contenant de la strychnine en suspension, celle-ci se dissout, probablement par suite de la formation de chlorate et d'hydrochlorate de strychnine; la masse brunit par l'évaporation. Le perchlorure et le cyanure de

mercure, ainsi que le deutonitrate de ce métal, précipitent le sel à l'état de flocons blancs, cristallins si la liqueur est étendue (WINKLER). Le perchlorure de platine en précipite une combinaison double jaune qui renferme 17,82 pour cent de platine.

Hydriodate de strychnine. — Petits feuillets blancs ou aiguilles brillants ; il est tellement insoluble dans l'eau froide, que l'iodure de potassium le précipite de la solution d'autres sels de strychnine. L'iodure de strychnine mentionné plus haut renferme, suivant REGNAULT, 1 atome de strychnine pour 3 atomes d'iode.

Hydrocyanate de strychnine. — S'obtient en dissolvant la strychnine dans l'acide hydrocyanique, et cristallise par l'évaporation ; sa solution précipite les sels de fer en bleu.

Sulfhydrocyanate de strychnine. — On l'obtient en mélangeant la solution aqueuse d'un sel de strychnine avec une solution de sulfocyanure de potassium. Le mélange se trouble alors, et par l'agitation le sel en question se dépose sous forme de petites étoiles cristallines et blanches. La solution étant portée à 70°, le sel se dissout et cristallise par le refroidissement à l'état d'aiguilles soyeuses. Le peu de solubilité de ce sel permet de découvrir ainsi $\frac{1}{378}$ dans un liquide ; ARTUS a proposé l'emploi de cette réaction, dans les cas de médecine légale, pour la recherche de petites quantités de strychnine.

Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans de l'eau tenant de la strychnine en suspension, celle-ci se dissout ; mais l'hydrogène sulfuré se dégage par l'évaporation du mélange, et alors l'alcaloïde se dépose à l'état cristallin. Les alcalis minéraux le précipitent aussi de la solution.

Sulfate de strychnine neutre. — $\overset{+}{Sr}$, SO_3, 8 *aq.* — Il cristallise en petits prismes rectangulaires ou en cubes incolores, transparents, d'un éclat vitreux et qui deviennent opaques à l'air. Ce sel séché à l'air, renferme 8 atomes d'eau, dont 7 atomes = 13,7 pour cent sont expulsés à une température élevée ; il fond à une douce chaleur dans son eau de cristallisation et se solidifie après la vaporisation de celle-ci. Il se volatilise en partie par une plus forte chaleur ; une température fort élevée le décompose.

Avec un excès d'acide sulfurique la strychnine forme un *sel*

acide qui cristallise en aiguilles, et présente une saveur à la fois amère et aigre. On le purifie par des lavages à l'éther.

Lorsqu'on fait bouillir du sulfate de cuivre avec la strychnine, celle-ci précipite une partie de l'oxide de cuivre, et le liquide filtré donne alors par l'évaporation un sel double cristallisé en longues aiguilles vertes.

Nitrate de strychnine neutre. — $\overset{+}{Sr}$, $N_2 O_5$, *aq*. — On l'obtient en saturant l'acide nitrique étendu par de la strychnine ; il se prend par l'évaporation du liquide en aiguilles nacrées, groupées en faisceaux. Dans l'eau, il est plus soluble à chaud qu'à froid ; il n'est que fort peu soluble dans l'alcool, et ne se dissout pas dans l'éther. Quand on le chauffe à l'état sec un peu au dessus de 100° il jaunit, se boursoufle, et fait explosion sans lancer d'étincelles et en laissant du charbon. Le *sel acide* se produit par l'addition d'un peu d'acide nitrique à la solution du sel neutre saturé à chaud ; il se dépose par le refroidissement sous forme d'aiguilles très fines. Il rougit par la dessiccation et déflagre avec ignition quand on le chauffe.

Iodate de strychnine. — Il s'obtient par double décomposition de l'iodate de baryte et du sulfate de strychnine sous forme de longues aiguilles semblables au cyanure de mercure (PELLETIER).

Phosphate de strychnine. — On obtient ce sel en dissolvant la strychnine dans de l'acide phosphorique dilué et bouillant ; il se dépose par le refroidissement sous forme de paillettes brillantes. Il renferme, suivant REGNAULT, 1 atome d'acide phosphorique, 1 atome de strychnine et 1 atome d'eau ; cette composition ne peut pas être exacte puisque l'acide phosphorique exige pour sa neutralisation 3 atomes de base, tandis qu'elle n'en présente que 1 atome (1 atome de strychnine et 1 atome d'eau n'équivalent qu'à 1 seul atome d'oxide métallique). On peut, en partant de la proportion de carbone trouvée dans le sel, calculer une autre formule qui serait $P_2 O_5$, $\overset{+}{Sr}$ H_2 O, 2 *aq*. ; mais d'après cette formule la strychnine renfermerait 44 atomes de carbone.

Carbonate de strychnine. — Les carbonates alcalins le précipitent des solutions salines de strychnine à l'état de flocons blancs. On l'obtient aussi en faisant passer de l'acide carbonique dans de l'eau tenant de la strychnine en suspension ; l'alcaloïde se dis-

sont alors peu à peu ; par le repos à l'air, le carbonate neutre se précipite à l'état de grains cristallins. Il est insoluble dans l'eau.

Oxalate, tartrate et *acétate de strychnine.* — Ils sont fort solubles dans l'eau, et cristallisent aisément avec un excès d'acide. La solution de l'acétate n'est point précipitée par le perchlorure de mercure; l'addition de l'acide hydrochlorique y détermine la formation d'un précipité cristallin.

Quercitannate de strychnine. — Précipité peu soluble, qui toutefois ne se forme pas dans des solutions ne renfermant que 0, 1 pour cent de strychnine.

La strychnine et ses sels appartiennent aux poisons les plus énergiques. En raison de leur solubilité les sels sont même en grande partie bien plus vénéneux que l'alcaloïde pur. Ils tuent promptement, soit qu'on les prenne intérieurement, soit qu'on les applique sur des plaies. On recommande comme antidotes l'infusion de noix de galle et le thé, à cause du tannin qui s'y trouve.

On emploie la strychnine et surtout le nitrate dans les cas de paralysie, en petites doses, ordinairement à $1/12$ de grain.

Brucine.

Formule : $C_{44}H_{50}N_4O_7$.

Synonyme : Caniramine (Geiger).

Cet alcaloïde fut découvert en 1819 par Pelletier et Caventou et se rencontre dans la fausse angusture, ainsi que dans d'autres strychnos.

La brucine s'obtient dans la préparation de la strychnine. Elle est contenue dans les eaux de lavage ; on les évapore et l'on purifie la brucine par de nouvelles cristallisations dans l'alcool.

Pelletier et Caventou l'avaient d'abord extraite de la fausse angusture en la traitant comme les autres strychnos, ajoutant de la magnésie à l'extrait et lavant la portion insoluble ; le liquide renfermait la brucine ; ils le saturèrent par de l'acide oxalique, évaporèrent et lavèrent l'oxalate de brucine sec avec de l'alcool absolu refroidi à 0° ; puis, après l'avoir dissous dans l'eau, ils y ajoutèrent de la chaux ou de la magnésie, évaporèrent de nouveau à siccité et firent chauffer le résidu avec de l'alcool ;

enfin ils ajoutèrent de l'eau au liquide alcoolique filtré et l'abandonnèrent à l'évaporation spontanée.

La séparation de la brucine d'avec la strychnine est fondée sur la plus grande solubilité du premier alcaloïde dans l'eau et dans l'alcool concentré.

La brucine cristallise par l'évaporation spontanée de sa solution dans l'alcool aqueux en prismes droits à base rhombe, blancs, transparents et souvent de quelques lignes d'épaisseur; quelquefois on l'obtient en aiguilles groupées en étoiles ou en feuillets nacrés et irrégulièrement enchevêtrés. Il arrive parfois qu'en précipitant un sel de brucine par de l'ammoniaque, on l'obtienne d'abord sous la forme d'une huile qui ne se concrète qu'au bout d'un certain temps au contact de l'eau.

Elle est inaltérable à l'air, sans odeur, et d'une saveur fort amère; elle est vénéneuse, moins toutefois que la strychnine.

La brucine cristallisée renferme 16, 6 pour cent d'eau, suivant J. L., et 15,55 pour cent, d'après REGNAULT; par l'échauffement elle fond dans son eau de cristallisation et se concrète, en se refroidissant, en une masse qui ressemble à la cire et qui pulvérisée et remise au contact de l'eau, reprend peu à peu son eau de cristallisation.

Elle exige pour se dissoudre 850 parties d'eau froide et 500 parties d'eau bouillante; lorsqu'elle est impure sa solubilité est encore plus grande.

Elle est fort soluble dans l'alcool aqueux et dans l'alcool absolu; elle est insoluble dans l'éther et dans les huiles grasses; elle est peu soluble dans les huiles essentielles.

La chaleur la décompose aisément. L'acide nitrique concentré lui communique d'abord une teinte écarlate qui jaunit peu à peu; la solution devient violette par la solution d'étain, en déposant un précipité de même couleur; ces réactions la distinguent de la morphine et de la strychnine pure. L'acide sulfurique concentré la colore d'abord en rose, puis en jaune et en vert-jaunâtre.

Sa solution aqueuse est précipitée par les alcalis fixes; elle est troublée par les bichlorures d'or et de platine; l'infusion de noix de galle la précipite abondamment.

Sels de brucine. — Ils cristallisent en plus grande partie, sont fort solubles dans l'eau et possèdent une saveur très amère. Non seulement les alcalis et les terres alcalines séparent la brucine de leur solution, mais aussi la morphine et la strychnine produisent le même effet.

Hydrochlorate de brucine. — $\overset{+}{Br}, Cl_2 H_2$. — Suivant J. L., 100 parties de brucine sèche absorbent 13,06 de gaz hydrochlorique; d'après Regnault, elles n'en prendraient que 9,3. L'hydrochlorate de brucine donne avec le bichlorure de platine une combinaison double jaune et pulvérulente, renfermant, suivant J. L., 16,16, et, selon Varrentrapp et Will, 16,59 pour cent de platine. Il est fort soluble dans l'eau et cristallise en prismes quadrilatères tronqués en biais, souvent aussi ténus qu'un cheveu.

Hydriodate de brucine. — Feuillets quadrilatères, transparents, ou prismes raccourcis et incolores, peu solubles dans l'eau froide, fort solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Ce sel donne avec l'acide iodique un précipité brun qui renferme 6 atomes d'iode pour 1 atome de brucine; l'iodure mentionné plus haut ne renferme que 3 atomes d'iode.

Sulfate de brucine. — Il contient 1 atome de brucine, 1 atome d'acide sulfurique et 8 atomes d'eau.

Nitrate de brucine neutre. — $\overset{+}{Br}, N_2 O_5 + 5\,aq$. — Il se dessèche en une masse gommeuse.

Le *sel acide* cristallise aisément en gros prismes quadrilatères, terminés par un biseau.

Il rougit par l'échauffement, devient ensuite noir et déflagre avec ignition. On peut employer les nitrates lorsqu'il s'agit de séparer la brucine d'avec la strychnine. Le nitrate de brucine étant moins soluble cristallise le premier en cristaux durs qu'on peut aisément distinguer des aiguilles tendres et flexibles formées par le nitrate de strychnine.

Phosphate de brucine. — Préparé avec un excès d'acide, il forme de gros cristaux, rectangulaires, tabelliformes et tronqués sur leurs arêtes terminales; il s'effleurit à l'air et est très soluble.

Oxalate de brucine. — Il cristallise en longues aiguilles.

Acétate de brucine. — On ne l'obtient pas cristallisé.

La brucine et ses sels présentent une action toxique semblable à celle de la strychnine, mais bien plus faible.

Jervine.

Formule : C_{60} H_{90} N_4 O_5.

Découverte par E. SIMON dans la racine de l'ellébore blanc (*Veratrum album*); elle s'y rencontre en société de la vératrine et de la sabadilline.

On traite l'extrait alcoolique de la racine par de l'acide hydrochlorique étendu et l'on précipite la solution filtrée par du carbonate de soude. Le précipité ayant été dissous dans l'alcool, on le décolore par du charbon et on expulse l'alcool par la distillation, de manière que le tout se prenne en une bouillie cristalline ; on éloigne par la pression la plus grande partie de la vératrine non cristallisée. En délayant le précipité plusieurs fois dans l'alcool et l'exprimant convenablement, on obtient la jervine presque entièrement pure. Les liquides exprimés renferment encore beaucoup de jervine; après les avoir évaporés à siccité, on les traite par de l'acide sulfurique dilué qui dissout aisément la vératrine, tandis que le sulfate de jervine y est peu soluble.

Suivant WILL, la jervine est blanche, cristalline, et fond par l'échauffement en un liquide oléagineux ; à une température plus élevée, elle s'enflamme et brûle avec une flamme fuligineuse sans laisser de résidu.

Elle est presque insoluble dans l'eau, soluble au contraire dans l'alcool.

Ses combinaisons avec les acides hydrochlorique, sulfurique et nitrique sont peu solubles dans l'eau et dans les acides; l'acétate se dissout aisément dans l'eau; les trois acides minéraux précédents, ainsi que l'ammoniaque, le précipitent en flocons volumineux.

WILL a trouvé que l'acétate de jervine séché à l'air perd à 130° 6,88 d'eau. Elle donne avec le bichlorure de platine un précipité jaune-clair, floconneux, et qu'on peut laver sans qu'il se décompose; on l'obtient mieux en mélangeant l'acétate de jervine avec une dissolution hydrochlorique de bichlorure de platine. Ce

composé double a laissé par la calcination 14,55-14,33 pour cent de platine.

Curarine.

Elle a été découverte par BOUSSINGAULT et ROULIN ; les expériences de ces chimistes ont été confirmées par celles de PELLETIER et PETROZ.

La curarine est renfermée dans une substance appelée *Curara* ou *Curari*, et employée par les Indiens de l'Amérique méridionale pour l'empoisonnement de leurs flèches ; ils l'obtiennent, suivant DE HUMBOLDT, en traitant par l'eau une liane appelée *Mavacure* et appartenant à la famille des strychnées, et leur donnent de la consistance en mélangeant l'extrait avec une espèce de gomme provenant d'une autre plante. Appliquée sur une plaie, elle tue dans l'espace de quelques minutes, mais on peut l'avaler sans inconvénient.

Pour en extraire la curarine, on procède, selon BOUSSINGAULT et ROULIN, de la manière suivante : Le curara ayant été réduit en poudre, on l'épuise par de l'alcool, on mélange l'extrait avec de l'eau, on éloigne l'alcool par la distillation, et après avoir décanté le résidu liquide de la résine, on le décolore par du charbon animal et on le précipite par une infusion de noix de galle. Le précipité ayant été lavé, délayé dans l'eau, et celle-ci portée à l'ébullition, on y ajoute de l'acide oxalique cristallisé jusqu'à ce qu'il soit parfaitement dissous. Ensuite l'acide oxalique et le tannin sont précipités par de la magnésie, tandis que la curarine reste en dissolution. Le liquide ayant été évaporé à siccité, le résidu est traité par l'alcool qui laisse l'oxalate de magnésie. Enfin la solution alcoolique est elle-même évaporée à siccité.

PELLETIER et PETROZ préparent la curarine en purifiant, au moyen de l'éther, l'extrait alcoolique de la résine et de la matière grasse, dissolvent le résidu dans l'eau, précipitent les matières étrangères par de l'acétate de plomb basique, éloignent l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré et décolorent par du charbon animal. Le liquide filtré est évaporé, puis mélangé avec de l'acide sulfurique dissous dans de l'alcool absolu, afin d'expul-

ser l'acide acétique *; on précipite l'acide sulfurique par de l'eau de baryte, et après avoir enlevé l'excès de baryte par de l'acide carbonique, on évapore à siccité le liquide filtré.

La curarine ainsi obtenue forme une masse non cristalline, jaunâtre, de l'aspect de la corne, transparente seulement en éclats minces, déliquescente à l'air, fort amère, et présentant une réaction alcaline fort tranchée avec le tournesol et le curcuma. Elle est fort soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et l'essence de térébenthine. La chaleur la charbonne en lui faisant répandre l'odeur de la corne. On peut probablement la sublimer en partie.

Elle se combine avec les acides hydrochlorique, sulfurique et acétique en donnant des sels neutres, amers et incristallisables. Le tannin la précipite. Elle est encore plus vénéneuse que le curara d'où on l'extrait.

Corydaline.

Formule : $C_{34} H_{44} N_2 O_{10} \frac{1}{2}$ (douteuse).

WACKENRODER l'a découverte dans les racines de *Corydalis bulbosa* et de *C. fabacea*.

Pour l'extraire, on fait macérer dans l'eau pendant plusieurs jours les racines réduites en poudre grossière. L'extrait rouge foncé et légèrement acide ayant été filtré, on y ajoute un alcali en léger excès, de manière à obtenir un précipité gris. Un nouveau traitement des racines avec de l'eau aiguisée par de l'acide sulfurique donne encore de la corydaline, mais bien moins pure. Après avoir desséché le précipité, on l'épuise par de l'alcool bouillant; on éloigne celui-ci par la distillation, et, le résidu ayant été desséché, on le mélange avec de l'acide sulfurique. Celui-ci dissout la corydaline en laissant une résine verte. On sature la solution par un alcali qu'on ajoute successivement par petites doses; il se précipite d'abord de la matière colorante que l'on sépare, puis, par une nouvelle addition, la corydaline se dépose à l'état incolore; toutefois, par les lavages, elle prend une teinte grise.

* BERZELIUS préfère l'emploi de l'acide sulfurique étendu d'eau.

Suivant WINKLER, le meilleur procédé pour obtenir la corydaline consiste à exprimer la racine fraîche et à la précipiter complétement par du sel de Saturne ; on éloigne l'excès de plomb par de l'acide sulfurique, puis on précipite la corydaline par de l'ammoniaque. Après l'avoir desséchée, on la dissout dans 12 à 16 parties d'alcool de 80 centièmes pour la décolorer avec du charbon animal ; on filtre à chaud et on évapore le liquide à une douce chaleur. L'addition de beaucoup d'eau en précipite alors la corydaline à l'état pulvérulent.

A l'état seç, elle forme une masse grisâtre, légère, non cohérente et déteignant fortement. Elle est sans odeur ni saveur, fort soluble avec une couleur verdâtre dans l'alcool, surtout absolu. La solution saturée à chaud la dépose en prismes ; par l'évaporation spontanée, on l'obtient à l'état de paillettes. La solution bleuit le tournesol rouge.

La lumière solaire la rend plus foncée et verdâtre.

Elle fond déjà au-dessous de 100° en une masse qui redevient cristalline par le refroidissement.

Elle est soluble dans l'éther, l'eau froide ne la dissout pas ; elle est légèrement soluble dans l'eau bouillante. Elle se dissout un peu mieux dans les liqueurs alcalines que dans l'eau pure, de sorte qu'il faut éviter l'emploi d'un excès d'alcali lorsqu'on la précipite de sa solution dans les acides.

L'acide nitrique décompose la corydaline en se colorant en rouge foncé ; cette coloration se manifeste même dans des solutions étendues. L'infusion de noix de galle la précipite.

Son hydrochlorate ne cristallise pas, mais il donne avec le bichlorure de mercure un sel double insoluble. (WINKLER.) Elle donne avec l'acide acétique un sel cristallin, fort soluble dans l'eau. L'acide sulfurique étendu mis en digestion avec la corydaline produit un sel cristallin ; par l'évaporation du liquide, on obtient un sel acide à l'état d'une masse gommeuse, fort soluble et inaltérable à l'air.

Carapine.

Elle est contenue, suivant BOULLAY, PETROZ et ROBINET,

dans l'écorce et dans l'huile de *Carapus guianensis*. Elle est parfaitement blanche, nacrée, fort amère, fond en répandant une odeur désagréable, se dissout aisément dans l'eau et l'alcool, est insoluble dans l'éther et présente une réaction alcaline. Le tannin la précipite. L'hydrochlorate et l'acétate cristallisent et sont fort solubles dans l'eau.

Cusparine.

Elle a été extraite par Saladin de la vraie angusture (*Bonplandia trifoliata* ou *Cusparia febrifuga*).

On l'obtient en épuisant cette écorce par de l'alcool froid et absolu, et abandonnant à l'évaporation spontanée à une température de 90°. On exprime les cristaux mélangés avec une matière extractive, puis on les lave avec de l'eau et de l'éther, et après les avoir dissous dans de l'alcool de 0,833, on agite la solution avec de l'hydrate d'oxide de plomb, on filtre et l'on évapore à une température basse.

Elle forme des tétraèdres irréguliers et fond à une douce chaleur en perdant 23,09 pour cent de son poids. L'eau en dissout 0,54 pour cent à 5°; à 60°,071 pour cent, et à 100°,1,1 pour cent; l'alcool de 0,853 en dissout 37 pour cent à 12°. Elle est insoluble dans l'éther et dans les huiles essentielles.

Le chlore la jaunit en la décomposant; l'iode et le brôme la rendent brune; l'acide nitrique fumant la colore légèrement en vert, et l'acide sulfurique en rouge brunâtre. Les alcalis ne l'altèrent pas. Sa solution aqueuse n'est point précipitée par les sels de fer, de plomb et d'étain; l'infusion de noix de galle produit un précipité caillebotteux dans ses solutions dans l'eau et dans l'alcool.

Daphnine.

Elle a été trouvée par Vauquelin dans l'écorce du garou (*Daphne Gnidium et Mezereum*) et dans d'autres espèces de daphne. On l'obtient en chauffant cette écorce avec de l'eau, mélangeant avec de la magnésie et distillant. Le produit distillé possède une odeur et une saveur âcres et irritantes; il réagit alcalin, sature les acides, et donne avec l'acide nitrique et l'acide sulfurique des sels qui cristallisent en aiguilles blanches et bril-

lantes. Ces sels précipitent l'acétate de plomb en blanc, d'un éclat velouté; les sels de cuivre en vert et les sels d'argent aussi en blanc; le dernier précipité rougit à peu. VAUQUELIN n'a pas examiné si cette daphnine n'est pas plutôt la combinaison ammoniacale d'un principe végétal volatil. BAER et GMELIN n'ont pas réussi à l'obtenir.

Fumarine.

Elle se rencontre, suivant PESCHIER, dans la fumeterre (*Fumaria officinalis*), on l'extrait comme la précédente; elle se distingue par sa solubilité dans l'eau et l'alcool. Elle est amère, insoluble dans l'éther, et précipite la solution de gélatine.

Bébéerine.

Elle a été trouvée par RODIE dans l'écorce employée par les habitants de la Guiane anglaise pour guérir la fièvre, et qu'ils tirent d'un arbre appelé par eux *bebeera*. Ses caractères la rapprochent, dit-on, de la quinine; elle en diffère toutefois par ses sels. Ce n'est peut-être que de la quinine impure.

Sanguinarine.

Trouvée par DANA dans la racine de *Sanguinaria canadensis*. On épuise cette racine par de l'alcool absolu et on ajoute de l'ammoniaque à l'extrait; il se produit ainsi un précipité rouge que l'on dissout dans l'alcool après l'avoir préalablement traité avec du charbon animal. Par l'évaporation de la solution, la sanguinarine reste à l'état d'une masse grise ou blanche. Elle jaunit à l'air, brunit le curcuma, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et forme avec les acides des sels rouges.

Azadirine.

Elle se rencontre, selon PIDDINGTON, dans le *Melea Azadirachta*; c'est une substance alcaline formant un sel avec l'acide sulfurique et qu'on a proposé pour remplacer au besoin la quinine.

Capsicine.

D'après BRACONNOT, elle se rencontre dans l'enveloppe de la

graine du *Capsicum annuum*. Lorsqu'on épuise cette enveloppe avec de l'alcool, il s'en sépare par l'évaporation une matière céreuse et colorée que l'on sépare ; puis on réduit le liquide à consistance d'extrait et on reprend par l'éther qui ne dissout que la capsicine. Elle reste par l'évaporation à l'état d'une substance molle, résineuse, brunâtre, d'une odeur d'abord aromatique, puis désagréable, et d'une saveur fort mordicante. Par l'échauffement, elle répand une odeur, qui, aspirée même en petite quantité, excite la toux et l'éternument. Elle durcit peu à peu à l'air. Le chlore la blanchit ; elle est un peu soluble dans l'eau, fort soluble avec une couleur brune dans l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine et la potasse caustique. Elle forme avec la baryte une combinaison insoluble ; elle est un peu soluble dans le vinaigre.

Witting paraît l'avoir préparée dans un état de plus grande pureté : du moins, suivant lui, la capsicine est pulvérulente, cristallisable, inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau froide et dans l'éther, peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Elle forme avec l'acide acétique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique des sels cristallisables, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, et qui sont précipités par les alcalis.

Crotonine.

Elle se rencontre, suivant Brandes, dans la graine de pignon d'Inde (*Croton tiglium*). On l'épuise par l'alcool, et après avoir éloigné du liquide la plus grande partie de ce solvant, on y ajoute de l'eau et l'on met en digestion avec de la magnésie. On épuise le précipité par de l'alcool bouillant ; la crotonine s'y dépose alors par le refroidissement.

Elle s'obtient aussi en faisant bouillir l'huile de croton avec de l'eau et de la magnésie ; elle forme une masse compacte composée de petits cristaux, fond par la chaleur, n'est point volatile et ne se dissout presque pas dans l'eau. Elle est soluble dans l'alcool bouillant, et cette solution présente une réaction fort alcaline ; la plus grande partie de la crotonine s'en sépare par le refroidissement. Elle forme des sels cristallisables avec l'acide sulfurique et l'acide phosphorique.

Buxine.

Découverte par Fauré dans le buis (*Buxus semper virens*). On l'obtient en extrayant l'écorce de cet arbrisseau par de l'alcool, éloignant celui-ci par la distillation, dissolvant le résidu dans l'eau, précipitant par la magnésie en même temps qu'on fait bouillir, et épuisant le précipité par de l'alcool. Celui-ci laisse la buxine à l'état d'une masse brun-foncé et transparente. On ne parvient pas à la bien décolorer au moyen du charbon animal. Elle est amère et détermine des éternuments. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et un peu soluble dans l'éther. Elle bleuit le tournesol rouge, forme avec les acides des sels neutres, parmi lesquels le sulfate est cristallin ; ces sels donnent des précipités blancs avec les alcalis minéraux. L'écorce de buis fournit environ un pour cent de buxine ; on la rencontre du reste aussi dans les autres parties de l'arbrisseau.

Apirine.

Trouvée par Bizio dans les noyaux de *Cocos lapidea*. Pour la préparer, on les épuise par de l'acide hydrochlorique et on précipite la décoction par de l'ammoniaque ; le précipité ayant été lavé et séché, est blanc, incolore, d'un arrière-goût piquant, plus pesant que l'eau, et se dissout dans 600 parties de ce liquide ; la solution est alcaline et se trouble par l'échauffement. L'apirine n'est pas volatile ; elle se dissout aisément dans les acides ; ses solutions saturées déposent les sels par l'échauffement ; le tartrate s'obtient ainsi en petits cristaux tétraédriques ; l'acétate devient aussi cristallin par des lavages à l'eau bouillante. L'acétate de plomb basique et le protonitrate de mercure la précipitent.

Cynapine.

Se rencontre, selon Ficinus, dans l'*Arthusa Cynapium*. Elle est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, d'une réaction alcaline, cristallise en prismes à base rhombe et donne avec l'acide sulfurique un sel cristallisable.

Castine.

D'après LANDERER, elle est contenue dans la semence de *Vitex agnus Castus.* L'alcool fournit avec cette graine une teinture trouble qui sépare, par une évaporation lente, des gouttelettes huileuses et acides. En évaporant davantage, on obtient une masse cristalline et amère, peu soluble dans l'eau, et en partie soluble dans l'acide acétique. Les alcalis en précipitent la castine; on la fait cristalliser dans l'alcool.

Cicutine.

En exprimant les racines de *Cicuta virosa*, faisant macérer le résidu dans de l'acide sulfurique étendu, distillant avec la potasse caustique jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit plus alcalin, on obtient une solution de cicutine qui possède à un haut degré l'odeur de la plante.

E. SIMON obtint par la distillation de 100 livres de racines de la même plante six onces d'une huile essentielle qui n'avait pas de propriétés vénéneuses; mais d'un autre côté l'extrait alcoolique de la racine desséchée agissait comme un poison très violent.

Chaerophylline.

Lorsqu'on distille la graine de *Chaerophyllum bulbosum* avec de l'eau et de la potasse, et qu'on traite le liquide distillé, saturé par de l'acide sulfurique et évaporé, avec un mélange d'alcool et d'éther, il reste un sel qui mis en contact avec de la potasse dégage l'odeur de la plante et qui se charbonne par la fusion (POLSTORF).

Limonine.

Lorsqu'on traite avec de l'alcool froid les pepins de citron pilés et réduits en pâte avec de l'eau, qu'on évapore et qu'on filtre le liquide pendant qu'il est encore chaud, on obtient, d'après BERNAYS, une poudre blanche et cristalline, fort amère, insoluble dans l'eau et l'éther, fort soluble dans l'alcool et des acides étendus.

Esenbeckine.

Trouvée par BUCHNER dans l'*Esenbeckia febrifuga*. Elle s'obtient par le même procédé que les substances précédentes ; c'est une masse miroitante, amère, peu soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, et qui donne avec l'acide acétique et l'acide sulfurique des sels fort solubles et amers.

Digitaline.

Obtenue par LANCELOT avec la digitale ; on traite l'extrait aqueux de la plante avec de l'alcool absolu, on éloigne celui-ci par la distillation, puis, après avoir dissous le résidu dans l'eau, on le traite par de l'acide hydrochlorique fort étendu tant qu'il se forme un précipité jaune ; celui-ci ayant été dissous dans l'alcool et décoloré par du charbon animal, on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. La digitaline se dépose alors à l'état d'une masse cristalline et grenue ; elle est inaltérable à l'air, d'une saveur âcre et d'une réaction alcaline ; les acides la dissolvent, et l'eau la précipite de sa dissolution. L'acide sulfurique concentré la colore d'abord en rose, puis en vert d'olive. Ces faits demandent à être vérifiés, car TROMMSDORFF l'aîné et d'autres pharmaciens n'ont point pu trouver d'alcaloïde dans la digitale.

Eupatorine.

Observée par RIGHINI dans l'*Eupatorium cannabinum*. C'est une masse amère, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Elle forme avec l'acide sulfurique un sel cristallisé en aiguilles.

Euphorbine.

Elle est contenue dans l'euphorbe, d'après BUCHNER et HERBERGER. Cette résine ayant été épuisée par l'eau, on la dissout dans l'alcool, et l'on précipite par du sel de Saturne ; l'euphorbine reste alors en dissolution ; elle est incolore, cassante, vitreuse, amère, âcre, inodore, insoluble dans l'eau et l'éther, soluble dans l'alcool et les acides étendus ; elle se dessèche avec ces derniers

en donnant des combinaisons vitreuses; elle est insoluble dans les alcalis; l'acide nitrique et l'acide sulfurique concentrés la décomposent.

Convolvuline.

Trouvée par CLAMOR MARQUART dans la racine de *Convolvulus Scammonia*. Aiguilles groupées en rayons, légèrement alcalines, et neutralisant les acides; on les obtient à peu près comme les substances précédentes.

Péréirine.

Découverte par GOOS dans l'écorce de *Pereira*. C'est une masse rougeâtre, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur violette; l'eau ajoutée à la solution la rend verte; l'acide nitrique la dissout avec une couleur rouge de sang qui disparaît par une addition d'eau; elle neutralise complétement les acides et forme avec eux des sels en grande partie solubles dans l'eau et l'alcool, mais ne cristallisant pas; ils ont ordinairement l'aspect d'un vernis. L'oxalate de potasse et l'acide gallique les précipitent.

Pélosine ou *Cissampéline.*

Découverte par WIGGERS dans la racine de *Cissampelos Pareira*. Cette racine ayant été épuisée avec de l'eau aiguisée par de l'acide sulfurique, on précipite l'extrait par du carbonate de soude, en ayant soin de n'en pas prendre d'excès. On purifie la matière en la dissolvant dans l'éther; la racine en renferme environ $^1/_{23}$ de son poids; la pélosine reste par l'évaporation à l'état d'une masse transparente, jaunâtre et cassante; on l'obtient en combinaison avec de l'eau en ajoutant de l'eau à sa solution éthérée et éloignant l'éther par la distillation; elle se dépose alors à l'état d'une poudre blanche. Elle perd cette eau à 100°, et devient alors soluble dans l'alcool et l'éther, elle est insoluble dans l'eau, ne cristallise pas, est sans odeur, possède une saveur à la fois douceâtre et amère, bleuit le tournesol rouge, neutralise complétement les acides, et forme avec eux des sels fort solubles et non cristallisables; il n'y a que l'hydrochlorate qui

s'obtienne à l'état cristallin. Les alcalis, le tannin, les chlorures d'or, de platine et d'étain précipitent ces sels.

L'acide nitrique de concentration moyenne la résinifie; elle s'altère du reste déjà au contact de l'air, surtout sous l'influence de la chaleur et de l'humidité.

Oxyacanthine et *berbérine*.

Elles s'obtiennent en épuisant l'écorce de l'épine-vinette (*Berberis vulgaris*) par de l'alcool, éloignant celui-ci par la distillation, décantant pour séparer la résine et évaporant le liquide jusqu'à ce qu'il dépose par le refroidissement des cristaux de berbérine; on précipite alors le liquide filtré par du carbonate de soude qui précipite l'oxyacanthine.

Cette dernière, découverte par POLEX, est fort amère et possède une réaction alcaline. Elle forme avec les acides sulfurique, hydrochlorique et nitrique des sels cristallisables, amers, et que le tannin précipite.

La berbérine, observée par BUCHNER père et fils, forme la partie colorante de l'épine-vinette. Pour l'obtenir en plus grande quantité, on épuise cette racine par de l'eau bouillante, on évapore l'extrait et on le traite à chaud par de l'alcool de 82 pour cent; après avoir filtré, on chasse par la distillation la plus grande partie de l'alcool et l'on abandonne le liquide à l'évaporation spontanée. Les cristaux qui s'y déposent sont purifiés par de nouvelles cristallisations dans l'alcool. La racine renferme environ 1.3 pour cent de berbérine.

Cette substance forme une poudre jaune-clair composée de fines aiguilles soyeuses; elle s'obtient aussi quelquefois en prismes radiés. Sa saveur est franchement amère. Elle est sans odeur et se comporte avec les couleurs végétales d'une manière indifférente.

Elle se dissout dans 500 parties d'eau de 12°; à froid l'alcool de 82 pour cent en dissout 1/250 de son poids, l'eau et l'alcool bouillants la dissolvent en toutes proportions; les huiles essentielles dissolvent aussi un peu de berbérine. Les acides minéraux concentrés la décomposent. Les acides faibles la dissolvent et la

déposent par l'évaporation sans l'altérer. Le chlore sec la colore en rouge de sang.

La berbérine se combine avec les alcalis et avec plusieurs terres alcalines et prend alors une couleur plus foncée ; les acides en rétablissent la couleur jaune. En évaporant une solution ammoniacale de berbérine, on obtient des cristaux bruns qui dégagent de l'ammoniaque par la potasse. Sa combinaison avec l'oxide d'argent renferme 25,38 pour cent d'oxide.

Suivant KEMP, la berbérine forme avec les acides des combinaisons jaunes et cristallines, que l'on obtient en dissolvant la berbérine dans de l'alcool et ajoutant un acide fort étendu.

Le *berberitzengelb* de BRANDES est de la berbérine impure.

On emploie la berbérine dans la teinture en jaune.

Elle est composée d'après la formule $C_{33} H_{36} N_2 O_{12}$ (BUCHNER père et fils).

Surinamine et *Jamaïcine*.

Ce sont deux alcaloïdes remarqués par HUTTENSCHMIDT * dans l'écorce de *Geoffraea surinamensis* et dans celle de *G. inermis*.

La surinamine cristallise de sa solution aqueuse en aiguilles lanugineuses entièrement blanches ; elle est sans odeur ni saveur, fort soluble dans l'eau bouillante et moins soluble dans l'alcool ; les solutions sont entièrement neutres au papier ; l'acide hyponitrique les colore en bleu. Elle forme avec les acides des sels cristallisables et fort solubles dans l'eau.

Quant à la jamaïcine, elle présente à peu près les mêmes propriétés ; le chlore la colore en rouge ; mais ses solutions sont précipitées par le tannin et le sublimé corrosif, tandis que celles de la surinamine ne le sont pas.

Pipérin.

Formule : $C_{34} H_{38} N_2 O_6$. Synonyme : *pipérine*.

Ce principe a été découvert par OERSTEDT en 1820 ; il se rencontre dans les diverses variétés de poivre (*Piper nigrum* et *P. longum*).

* *Dissertatio inauguralis chimica sistens analysin cortic. Geoff. jamaic.*, etc., Heidelberg, 1824 et *Magaz. f. Pharm.*, Tome VII, page 251.

Pour l'extraire, on épuise le poivre blanc par de l'alcool de 0,833, et après avoir chassé l'alcool de l'extrait, on ajoute au résidu une lessive de potasse qui dissout de la résine, en laissant du pipérin impur. On purifie ce dernier par des lavages à l'eau et en le faisant cristalliser dans l'alcool concentré (Poutet). Le poivre noir donne moins aisément du pipérin pur.

Le pipérin forme des prismes blancs, transparents, quadrilatères et tronqués en biais; par une cristallisation rapide on l'obtient en aiguilles déliées et légères. Il fond à 100°, ne se volatilise pas et donne par la distillation sèche des produits ammoniacaux. Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, et se dissout aisément, dans l'alcool, surtout à chaud, la solution est précipitée par l'eau. A la température ordinaire il se dissout dans 100 parties d'éther; il est aussi un peu soluble dans les essences et dans les huiles grasses. Ses dissolutions sont âcres comme le poivre.

L'acide sulfurique concentré le dissout avec une couleur rouge de sang foncé, l'eau en précipite le pipérin. L'acide nitrique le colore en jaune rougeâtre et le transforme par l'échauffement en acide oxalique et acide nitro-picrique.

Le pipérin est un alcaloïde faible, sans réaction au papier, mais qui se combine avec les acides; son hydrochlorate donne avec les perchlorures des composés doubles d'une composition constante. Le pipérin réduit en poudre fine absorbe le gaz hydrochlorique en se colorant en jaune, l'augmentation de poids devient sensible lorsqu'on chauffe en même temps; la combinaison renferme 13,74 pour cent d'acide hydrochlorique, elle fond et cristallise par le refroidissement, mais l'eau la décompose. Cet hydrochlorate est soluble dans l'alcool; lorsqu'on y ajoute du perchlorure de platine et qu'on abandonne le mélange à l'évaporation spontanée, il s'y dépose des mamelons orangés, formés par une combinaison double; ces cristaux se dissolvent aisément dans l'alcool, lors même qu'il renferme de l'éther (Varrentrapp et Will).

L'acide hydrochlorique concentré et chaud dissout le pipérin; l'acide acétique se comporte de la même manière. Ces acides s'en dégagent complétement par l'évaporation.

Le pipérin ne se dissout pas dans les liqueurs alcalines.

Ménispermine et *Paraménispermine*.

Ces deux principes ont été découverts par PELLETIER et COUERBE dans la coque du Levant. On traite l'extrait alcoolique de cette graine d'abord par de l'eau froide, puis on l'épuise par de l'eau chaude acidulée; après avoir précipité par un alcali la solution brune, on épuise le précipité par de l'acide acétique très faible; il reste alors une masse brun-noir. On peut aussi piler les graines, les épuiser par de l'alcool de 0,833, distiller, faire bouillir le résidu avec de l'eau et filtrer la liqueur bouillante. Le liquide dépose alors par le refroidissement, surtout si l'on y ajoute un peu d'acide, des cristaux de picrotoxine (p. 450). La partie insoluble dans l'eau bouillante pure est ensuite traitée par de l'eau acidulée, et précipitée par un alcali; il se produit un précipité grenu d'où l'alcool extrait une matière jaune particulière; enfin on dissout le résidu dans l'éther qui dépose la *ménispermine* à l'état cristallisé. L'éther laisse une substance visqueuse que l'on dissout dans l'alcool absolu; la dissolution évaporée à 45° donne ensuite des cristaux de *paraménispermine*.

La ménispermine est blanche, fusible à 120°, et se décompose à une température plus élevée; elle ne paraît pas être vénéneuse. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther qui la déposent à l'état cristallisé. Elle se dissout dans les acides étendus et donne avec eux des sels, parmi lesquels le sulfate s'obtient en prismes, fond à 165°, et brunit à une température plus élevée.

PELLETIER et COUERBE assignent à la ménispermine la composition $C_{18}\ H_{24}\ N_2\ O_2$.

La paraménispermine a la même composition; elle fond à 250° et se volatilise à l'état de vapeurs blanches qui se condensent sous forme de neige sur les corps froids. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, et fort soluble dans l'alcool bouillant. Les acides étendus la dissolvent également, sans toutefois en être neutralisés et sans donner de sels.

Harmaline.

Formule : $C_{24}\ H_{26}\ N_2\ O$ (VARRENTRAPP et WILL).

Ce principe a été découvert par GOEBEL dans les graines de *Peganum Harmala*, où il se rencontre en combinaison avec l'acide phosphorique.

La plante qui la renferme, se trouve en abondance dans les steppes de la Russie méridionale. On réduit les graines en poudre et on les épuise avec de l'eau aiguisée par de l'acide acétique; l'extrait ayant été précipité par une solution aqueuse de potasse, on traite le précipité par de l'alcool absolu. Les cristaux qui se déposent du liquide sont ensuite saturés par de l'acide acétique, et dès que la solution est bien décolorée par du charbon animal, on la précipite par de l'ammoniaque et l'on fait cristalliser de nouveau dans l'alcool le précipité desséché.

La harmaline forme des prismes à base rhombe, diaphanes et tirant sur le jaune-brunâtre; elle est légèrement amère, avec un arrière-goût astringent et âcre; elle colore la salive en jaune-citronné, est peu soluble dans l'éther et l'eau, assez soluble au contraire dans l'alcool.

Elle fond par l'échauffement en répandant des vapeurs blanches qui ont une odeur désagréable, et en laissant un charbon brillant qui brûle peu à peu complétement. Lorsqu'on la chauffe dans un tube de verre, elle donne un sublimé blanc et farineux, tandis qu'une autre portion se charbonne.

La harmaline neutralise les acides et forme avec eux des sels jaunes, fort solubles et cristallisables; les alcalis minéraux la séparent de ces combinaisons.

Les actions oxigénantes la transforment en une matière colorante rouge à laquelle GOEBEL a donné le nom de *harmala*, et qui forme avec les acides des sels rouges; cette matière est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'éther, soluble en toutes proportions dans l'alcool absolu.

Le *rouge de harmala* est la poudre de la graine préparée pour la teinture des étoffes; elle renferme, en place du phosphate de harmaline jaune contenu primitivement dans la plante, du phosphate de harmala rouge. Il est d'un rouge brunâtre, semblable à la poudre de cochenille; appliqué sur la soie ou sur la laine mordancées à l'alun, elle permet, suivant l'état de concentration de la décoction, de produire toutes les nuances depuis le ponceau

foncé jusqu'au rose le plus pâle (GOEBEL). Cette couleur est assez fugace et ne résiste pas au soleil.

La harmaline ne renferme pas d'eau de cristallisation ; sa solution hydrochlorique est précipitée en jaune par le bichlorure de platine (VARRENTRAPP et WILL).

Théobromine.

Formule : $C_9\ H_{10}\ N_6\ O_2$ (WOSKRESENSKY).

Elle a été découverte par WOSKRESENSKY dans les graines de cacao (*Theobroma Cacao*). On épuise la poudre de cacao par de l'eau bouillante, et après avoir précipité l'extrait par de l'acétate de plomb, on évapore le liquide purifié de l'excès de plomb.

Le résidu dissous à plusieurs reprises dans l'alcool bouillant, dépose la théobromine pure à l'état d'une poudre blanche et cristalline.

Elle est légèrement acide, ne s'altère pas à l'air, ne perd à 100° que 0,81 de son poids et ne se décompose qu'au dessus de 250° en produisant un sublimé cristallin. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante, et moins soluble encore dans l'éther. Ni les acides ni les alcalis ne la décomposent ; le tannin donne avec elle une combinaison soluble ; le bichlorure de mercure occasionne dans sa solution aqueuse la formation d'un précipité blanc.

Caféine, théine, guaranine.

Formule : $C_8\ H_{10}\ N_4\ O_2$.

Le principe décrit sous ces trois noms se rencontre dans les fèves de café (famille des rubiacées), dans les diverses sortes de thé (théacées) et dans la pâte du fruit de *Paullinia sorbilis* (sapotées). C'est RUNGE qui l'a observé le premier dans le café ; OUDRY l'a extrait du thé, et THÉOD. MARTIUS, du guarana, médicament fort recherché des Brésiliens.

Le meilleur procédé pour l'extraire du café consiste à épuiser cette graine d'abord par l'eau bouillante ; on ajoute à la décoction, pendant qu'elle est encore chaude, de l'acétate de plomb et on fait bouillir le tout après y avoir mélangé de la litharge en poudre fine, tant que le liquide est encore précipité en jaune par l'acétate de plomb basique. Dès que toutes les parties précipita-

bles par le plomb sont enlevées, on jette le mélange sur un filtre et l'on ajoute avec précaution de l'acide sulfurique étendu au liquide filtré, puis, après avoir séparé le sulfate de plomb, on évapore à cristallisation. Les eaux-mères donnent encore des cristaux par une nouvelle évaporation.

On peut l'extraire, par le même procédé, du thé, ou ce qui revient encore moins cher, de la poussière de thé. MULDER épuise celle-ci par l'eau bouillante, traite l'extrait par de la magnésie calcinée, filtre, évapore le liquide à siccité, et reprend le résidu par l'éther; celui-ci laisse la caféine en s'évaporant. On procède de même pour extraire la caféine du guarana.

La caféine, extraite d'une manière ou de l'autre, cristallise en fines aiguilles, qui ressemblent entièrement à la soie blanche; ces cristaux perdent, à 100°, 8 pour cent = 2 atomes d'eau de cristallisation, en devenant ternes et friables. Ils sont amers, fondent à 177,8° et se subliment à 384° sans se décomposer. Les cristaux séchés à 120° se dissolvent à la température ordinaire dans 98 parties d'eau, 97 parties d'alcool et 194 parties d'éther; ils se dissolvent aussi fort bien dans l'eau bouillante.

Une solution de caféine saturée à l'ébullition, se prend par le refroidissement en une bouillie composée de fines aiguilles. Les cristaux hydratés se dissolvent à 15° dans 93 parties d'eau, dans 158 parties d'alcool et dans 298 parties d'éther; ceux qui se déposent dans l'éther sont anhydres.

La solution aqueuse de la caféine n'est précipitée par aucun réactif, le tannin excepté.

La caféine possède des caractères basiques faibles; en la dissolvant jusqu'à saturation dans l'acide hydrochlorique ou dans l'acide sulfurique modérément étendu, on obtient, suivant HERZOG, un hydrochlorate ou un sulfate anhydre, sous forme de gros cristaux réguliers qui, chauffés à l'air ou lavés avec de l'eau, perdent de nouveau leur acide.

L'acide sulfurique concentré décompose la caféine par l'échauffement; lorsqu'on l'entretient en ébullition avec de l'eau de baryte, il se produit du cyanate et du formiate de baryte, en même temps que de l'ammoniaque se dégage (MULDER).

Les combinaisons salines de la caféine s'obtiennent difficile-

ment à l'état pur. D'après MULDER, 100 parties de caféine absorbent 31 à 35,49 parties de gaz hydrochlorique ; les cristaux préparés par voie humide, renferment 13,98 acide hydrochlorique, selon HERZOG, de sorte qu'on ne saurait décider quel est l'équivalent de la caféine, car suivant la formule $C_8\ H_{10}\ N_4\ O_2$, elle devrait absorber 27, et suivant la formule $C_{16}\ H_{10}\ N_8\ O_4$, 19 pour cent d'acide hydrochlorique.

Les expériences que l'on a faites sur l'action de la caféine dans l'économie animale, tendent à prouver que cette substance n'appartient pas aux substances narcotiques ou vénéneuses, toutefois on ne peut s'empêcher d'admettre qu'introduite dans le corps, elle accélère ou favorise les fonctions de certains organes. La quantité qu'en renferment le thé et le café est si petite, qu'en vérité on ne saurait lui attribuer aucune part dans la nutrition ; d'un autre côté, comme ce principe est répandu dans les graines et dans les feuilles de deux familles végétales reconnues pour être très favorables aux fonctions vitales, il est fort probable que ces plantes lui doivent leur efficacité.

Si l'on compare la composition de la caféine avec celle de l'alloxane, on remarque qu'elle en renferme tous les éléments, sauf l'oxigène, dans les mêmes proportions ; en effet :

Caféine (théine) = $C_8\ N_4\ H_{10}\ O_2$
Alloxane. . . . = $C_8\ N_4\ H_{20}\ O_{20}$

La taurine, principe azoté de la bile, peut s'exprimer par la composition de la caféine, plus une certaine quantité d'oxigène et d'eau :

$$C_8\ N_4\ H_{10}\ O_2 + 9\ H_2\ O + O_9 = C_8\ N_4\ H_{28}\ O_{20} = \text{taurine.}$$

Bien que, pour le moment, ces rapprochements ne conduisent à aucune conclusion, ils présentent néanmoins de l'intérêt, si l'on se rappelle ce fait, observé par LEHMANN, que la caféine introduite dans l'estomac a pour effet d'augmenter la sécrétion de l'urée et celle de la bile.

Café. — Suivant les observations de ROBIQUET et BOUTRON, 1 livre de café de différentes localités fournit les quantités suivantes de caféine :

Café	de la Martinique. .	1,79 grammes.
—	de Java.	1,26
—	d'Alexandrie. . . .	1,26
—	de Moka.	1,06
—	de . . .	1,00
—	de St.-Domingue.	0,85

La décoction aqueuse du café réagit acide et donne par l'évaporation un extrait jaune-brunâtre, ayant une saveur amère et âcre, et soluble en partie dans l'alcool. L'eau chargée de chaux dans laquelle on délaie les fèves, prend une couleur vert-pré. La décoction des fèves reçoit la même couleur par l'eau de chaux et par les sels de fer; l'acétate de plomb basique y occasionne un précipité jaune-citronné. Ce précipité décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit un liquide renfermant du phosphate de chaux et, comme ROBIQUET le suppose, de l'acide gallique, mais cela n'est guère probable puisqu'on ne parvient pas à faire cristalliser le liquide. Lorsqu'on épuise par de l'éther, à froid, les fèves, après les avoir épuisées par l'eau, séchées et pulvérisées, elles lui cèdent 1/8 de leur poids d'une graisse verdâtre, ayant la consistance du beurre, très fusible, et qui se compose en grande partie d'une huile liquide tenant en dissolution une certaine quantité d'un corps gras, solide et cristallin.

ROBIQUET et BOUTRON ont obtenu quelquefois, avec les derniers extraits éthérés des fèves, une petite quantité d'une matière cristalline et sulfurée. L'eau, l'alcool et l'éther extraient des fèves plus de 1/3 de leur poids de matières solubles, parmi lesquelles on remarque, outre celles que nous avons nommées, de la cire et une matière résinoïde.

Par la torréfaction, le café perd 12 1/2 pour cent de son poids, savoir de l'acide acétique et de l'huile empyreumatique, d'abord d'une odeur suave, mais devenant peu à peu désagréable; par la carbonisation, il donne un sublimé de caféine. On ignore les transformations éprouvées par les principes du café pendant sa torréfaction; au reste, de tous ses principes, on n'a encore examiné avec soin que la caféine.

La cendre du café renferme du carbonate de potasse, du sulfate de potasse, du chlorure de potassium, du carbonate de chaux,

du phosphate de chaux, de la magnésie, de l'oxide de fer et de manganèse.

Thé. — Voici un tableau représentant la composition de différentes sortes de thé. 100 parties renferment :

	Thé de Chine.				Thé de Java.		
	vert.		noir.		vert.		noir.
Huile essentielle	0,79	—	0,60	—	0,98	—	0,65
Chlorophylle	2,22	—	1,84	—	3,24	—	1,28
Cire	0,28	—	—	—	0,32	—	—
Résine	2,22	—	3,64	—	1,64	—	2,44
Gomme	8,56	—	7,28	—	12,20	—	14,08
Tannin	17,80	—	12,88	—	17,56	—	14,80
Théine	0,43	—	0,46	—	0,60	—	0.65
Matière extractive	22,80	—	19,88	—	21,68	—	18,64
Id. foncée	—	—	1,48	—	—	—	1,64
Matière colorante du thé, séparée par l'acide hydrochlorique	23,60	—	19,12	—	20,36	—	18,24
Albumine	3,00	—	2,80	—	3,64	—	1,28
Fibre	17,08	—	28,32	—	18.20	—	27,00
Cendres	5,56	—	5,24	—	4,76	—	5,36

L'huile essentielle de thé est d'un jaune citronné, butyreuse à froid, plus légère que l'eau, ayant l'odeur du thé, mais plus forte et étourdissante.

La théine est précipitée par le tannin, le précipité se dissout dans l'eau bouillante. Une infusion bouillante de thé renferme principalement cette huile essentielle, ainsi que du tannate de théine, qui se précipite par le refroidissement. La gomme et la matière extractive donnent à l'infusion un meilleur goût en diminuant la sapidité du tannin. Le thé vert contient plus de tannin que le thé noir. La différence dans les différentes sortes de thé dépend de l'époque à laquelle les feuilles ont été cueillies; on les récolte toujours de trois mois en trois mois, d'abord les feuilles à peine développées, puis celles qui sont un peu plus fortes, et enfin celles dont l'accroissement est complet; les feuilles inférieures de l'arbrisseau sont mises à part. On les sèche le jour

même de la récolte, afin de leur conserver la couleur verte. Lorsque la chaleur de la dessiccation a été modérée, les feuilles ont leur couleur naturelle ; à une température plus élevée, elles deviennent d'un vert noir ou brunâtre.

100 parties de thé cèdent à l'eau, en principes solubles :

a) Thé noir.	*Thé de Chine.*		*Thé de Java.*
Congo	36,7	—	33,9
Pecco	34,5	—	38,0
—	34,0	—	41,1
—	32,5	—	36,9
Bohec	29,5	—	37,1
Congo du cap	29,0		
b) Thé vert.			
Haysan	44,4	—	37,2
Uxim	41,6	—	45,7
Joosjes	40,8	—	37,4
Schin	37,6	—	34,8
Tonkay	36,5	—	34,0
Jonglo	35,3		

Les différentes sortes de thé donnent par l'incinération une cendre rougeâtre, dont la couleur est due à l'oxide de fer ; la cendre du thé de Chine est plus colorée que celle du thé de Java, de sorte qu'on peut distinguer ces deux espèces de thé par l'inspection seule des cendres qu'elles donnent. Ces cendres renferment en outre de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, du chlore, de la chaux, de la potasse, du fer et de la silice.

Guarana. — Les graines de *Paullinia*, avec lesquelles on prépare le guarana, renferment, outre une matière pulpeuse, de la gomme, de la fécule, une substance huileuse, grasse et verte, du tannin colorant en vert les sels de fer comme celui du café, et de la caféine. Cette dernière se trouve dans les graines en combinaison avec le tannin ; comme cette combinaison est insoluble dans l'eau froide, on peut la produire directement avec le tannin et la caféine. (Berthemot et Deschatelus.)

Asarine.

Le cabaret ou oreille d'homme renferme, suivant Regimbeau,

un principe vomitif analogue à l'émétine, à la violine ou à la cytisine. (Voyez p. 370, *asarine* ou *asarite*.)

ADDITION A LA PAGE 602.

Narcotine.

La narcotine éprouve une décomposition des plus remarquables, quand, après l'avoir dissoute dans l'acide sulfurique étendu d'eau, on ajoute au liquide bouillant du peroxide de manganèse en poudre fine. Il se fait une effervescence sensible d'acide carbonique, la liqueur se colore en jaune, et si l'on continue à faire bouillir jusqu'à ce qu'on n'observe plus de dégagement de gaz, et qu'on filtre après, il se dépose dans le liquide refroidi une grande quantité de cristaux, sous forme d' aiguilles très fines. Ces cristaux, décolorés par le charbon animal, ne renferment plus d'azote; ils possèdent toutes les propriétés d'un acide que nous appellerons *acide opianique*. L'eau-mère évaporée à siccité laisse un résidu de sulfate de sesquioxide de manganèse, qui traité par l'alcool lui cède un second acide très soluble, d'une saveur acide bien marquée et cristallisant aisément.

L'acide opianique se dissout difficilement dans l'eau froide ; il est très soluble dans l'eau bouillante, décompose les carbonates alcalins et forme avec l'oxide d'argent et de plomb des sels très solubles. De tous les corps connus, il se distingue par la manière dont il se comporte avec l'ammoniaque. Il s'y dissout aisément et le liquide peut être chauffé à l'ébullition sans changement notable ; mais si on l'évapore à siccité, il laisse une matière blanche terreuse, insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis caustiques. D'après une analyse approximative l'acide opianique renferme, à l'état cristallisé, 57,88 — 58,75 de carbone, 4,99 — 5,24 d'hydrogène (formule $C_{20}\ H_{20}\ O_{10}$). D'après l'analyse du sel d'argent le poids de son atome, à l'état anhydre, serait 2567. (Le sel contient 36,12 oxide d'argent, 36,23 de carbone, 3,04 hydrogène, 24,6 oxigène). Le second acide que nous venons de mentionner renferme de l'azote.

FIN DU SECOND VOLUME.

TABLE

DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE DEUXIÈME VOLUME.

COMBINAISONS A RADICAUX INCONNUS.

ACIDES ORGANIQUES.

* La composition des acides gras, annoncée pour ce volume page 193, ne sera donnée que dans le troisième.

CORPS GRAS NEUTRES.

HUILES ESSENTIELLES.

RÉSINES.

MATIÈRES COLORANTES NON-AZOTÉES.

PRINCIPES EXTRACTIFS ET AMERS.

MATIÈRES COLORANTES AZOTÉES ET CORPS CONGÉNÈRES.

ALCALOIDES.

* Mes analyses de strychnines ne s'accordent pas avec la formule de M. Regnault, mais elles donnent $C_{44} H_{48} N_4 O_4$.

FIN DE LA TABLE.



602

